

Elektrische Dipolmomente der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Eberhard Tiemann

aus Cottbus

1970

Elektrische Dipolmomente
der zweiatomigen
(IV/VI)-Verbindungen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Elektrische Dipolmomente der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Eberhard Tiemann

aus Cottbus

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Honerjäger

2. Gutachter: Prof. Dr. S. Wilking

Tag der mündlichen Prüfung: **11. FEB 1970**

Tag der Promotion:

16. MRZ. 1970



Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	4
1. Einleitung	5
2. Definition des elektrischen Dipolmoments eines zweiatomigen Moleküls	8
3. Experimenteller Aufbau	13
3.1 Forderungen an den experimentellen Aufbau zur Messung elektrischer Dipolmomente	13
3.2 Aufbau des Mikrowellenspektrometers	15
4. Messungen	21
4.1 Elektrisches Dipolmoment im Schwingungsgrundzustand	22
4.2 Dipolmoment in angeregten Schwingungszuständen	42
5. Hyperfeinstruktur im Rotationspektrum der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen	47
5.1 Zur Theorie	47
5.2 Messungen der Hyperfeinstruktur	49
5.2.1 Messungen an ^{33}S	49
5.2.2 Messungen an ^{73}Ge	51
6. Diskussion der Ergebnisse	53
Literaturverzeichnis	59

Zusammenfassung

Es wird über Messungen des Stark-Effekts von reinen Rotationsübergängen in der Klasse der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen berichtet. Daraus wird für die jeweils häufigste isotope Molekel das elektrische Dipolmoment bestimmt. An einer Molekel (SnS) wird auch die Schwingungsabhängigkeit des elektrischen Dipolmoments gemessen.

Die Quadrupolhyperfeinstruktur, die durch die Kerne ^{33}S und ^{73}Ge verursacht wird, kann in fast allen vorkommenden Fällen gemessen werden.

Es ergeben sich charakteristische Unterschiede in der Systematik des elektrischen Dipolmoments zwischen der Gruppe der Alkalihalogenide und der der (IV/VI)-Verbindungen.

1. Einleitung

Die Struktur der Atome ist in einer Vielzahl von Arbeiten systematisch untersucht worden. Das nächst einfachere atomare System nach dem Atom selbst ist das zweiatomige Molekül. Bei 92 Atomen sind theoretisch 4278 Kombinationen möglich. Die Existenz einer großen Zahl dieser Molekeln ist durch Beobachtungen der Emissions- und Absorptionsspektren im Spektralbereich des sichtbaren Lichtes bzw. der UV-Strahlung nachgewiesen worden. Weitere Aufschlüsse über diese Moleküle erhält man durch Beobachtung ihrer reinen Rotationsspektren, die in den meisten Fällen im Bereich der Mikrowellen liegen. Hier gewinnt man Werte für die Kernabstände der Atome, die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation und die Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Kernmomenten und der Elektronenhülle.

Sehr umfangreiche Untersuchungen der Rotationsspektren sind an den Alkalihalogeniden, den (I/VII)-Verbindungen, von HONIG, MANDEL, STITCH und TOWNES¹ mit einem Stark-Effekt-Mikrowellen-Spektrometer durchgeführt worden. Parallel dazu liefen Entwicklungen von Spektrometern nach der elektrischen Molekülstrahlresonanzmethode². Mit diesen Spektrometern wurden sehr präzise Messungen der Quadrupolhyperfeinstruktur und des elektrischen Dipolmoments in der Reihe der Alkalihalogenide ausgeführt (vgl. Zusammenstellung in ³ und dort angegebene Literatur).

Mit dem bisher vorliegenden experimentellen Material wurden Modellrechnungen für das elektrische Dipolmoment der Alkalihalogenide geprüft. Es lag die einfache Vorstellung zugrunde, daß die Bindung durch den ionischen Charakter bestimmt wird, nämlich durch ein sich bildendes positives Ion beim Atom der I. Gruppe und ein nega-

tives Ion beim Atom der VII. Gruppe. Die daraus mit Hilfe des Kernabstandes zu berechnenden Dipolmomente erwiesen sich als zu groß gegenüber den gemessenen. Eine erste Korrektur dazu wurde von RITTNER^{4a} angegeben, der damit einen früheren Ansatz von DEBYE^{4b} für die Beschreibung der Halogenwasserstoffe aufgriff. Er nahm das induzierte Dipolmoment hinzu, das durch die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle an jedem Ion durch das Feld des anderen Ion erzeugt wird. Dabei wurde als Feld das eines Monopols und eines Dipols in die Rechnung eingesetzt. In einem weiteren Schritt wurde von HOLLOWELL⁵ der Einfluß berücksichtigt, der durch die Überlappung der beiden Elektronenhüllen der Ionen hervorgerufen wird. Die dritte Korrektur war eine Erweiterung des von RITTNER eingeführten Beitrages. LOVAS⁶ berechnet dabei auch den Beitrag des Feldes, das durch Quadrupole und höhere Multipole des einen Ions erzeugt wird und das zweite polarisiert. Dieses Problem wird in selbstkonsistenter Weise gelöst. Die mit diesem klassischen Modell berechneten Dipolmomente stimmen mit den gemessenen in den Grenzen von $\pm 1\%$ überein. Selbst Schwingungsabhängigkeit des Dipolmoments, Dissoziationsenergie und erster Entwicklungskoeffizient des Potentials der Kernbewegung ergeben sich in diesem Modell noch mit befriedigender Genauigkeit.

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen in der Molekülklasse der (IV/VI) -Verbindungen beschrieben, die entsprechendes Material wie bei den Alkalihalogeniden liefern. Dieses soll dazu dienen, Aufschlüsse über den Bindungstypus und die Struktur der Elektronenhülle im Grundzustand des Moleküls zu erhalten und Möglichkeiten für andere Modellrechnungen zu eröffnen. Andererseits können die Meßergebnisse aufzeigen, inwieweit das klassische Ionenmodell der Alkalihalogenide noch übertragen werden kann.

Die Gruppe der (IV/VI)-Verbindungen wurde für diese Untersuchungen ausgewählt, da hier bereits fast vollständige Messungen der reinen Rotationsspektren vorlagen. Die entsprechende Literatur wird im Laufe der Arbeit ausführlich angegeben. Für die Messungen wird ein 100 kHz-Stark-Effekt-Mikrowellen-Spektrometer benutzt. Neben der Bestimmung des elektrischen Dipolmoments von der Mehrzahl der Moleküle in dieser Klasse sollen Messungen der Hyperfeinstruktur im Rotationsspektrum soweit wie möglich durchgeführt werden, da die daraus ermittelten Hyperfeinkopplungskonstanten weitere Erkenntnisse über die Elektronenhülle liefern können.

Entsprechende Experimente mit der elektrischen Molekülstrahlresonanzmethode stoßen auf große Schwierigkeiten, da für diese Verbindungsklasse noch kein Detektor mit genügender Empfindlichkeit zum Nachweis des Molekülstrahls existiert. Nur in zwei Fällen (siehe SiO und GeO) konnten Resonanzsignale bisher beobachtet werden.

2. Definition des elektrischen Dipolmoments eines zweiatomigen Moleküls

Die Definition des elektrischen Dipolmoments soll mit Hilfe des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die Energiezustände eines atomaren Systems erfolgen. Dieser Einfluß ist als Stark-Effekt bekannt.

Es sei ein zweiatomiges Molekül mit den Kernen 1 und 2 und n Elektronen gegeben. Kern 1 habe die Ladung $A_1 e$ (e Elementarladung), Kern 2 $A_2 e$. Der Hamiltonoperator des Systems im feldfreien Raum sei H_0 . Innerhalb der BORN-OPPENHEIMER-Näherung⁷ kann man die Eigenzustände zu H_0 als Produkt der Elektronenwellenfunktion ψ und einer Kernwellenfunktion χ , die nur Kernkoordinaten enthält, schreiben. Das Molekül habe einen $^1\Sigma$ -Grundzustand; damit ist der Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle null, und der Gesamtdrehimpuls des Moleküls wird durch die Rotation des Kerngerüstes allein beschrieben. Da bei zweiatomigen Molekülen im allgemeinen die Schwingungsenergie der Kerne groß gegenüber der Rotationsenergie des Kerngerüstes ist, läßt sich auch für χ noch ein Produktsatz mit V , Wellenfunktion für die Schwingung, und Y_J^M , Wellenfunktion der Rotation mit Drehimpulsquantenzahlen J und M , rechtfertigen. V enthält als Koordinate nur den Kernabstand R und Y_J^M nur die Polarkoordinaten der Winkel ϑ, φ für den Kernverbindungsvektor.

Es wird im folgenden, wie auch schon bei der Aufstellung der Wellenfunktion für das Molekül, angenommen, daß die Translation von dem hier betrachteten Bewegungsproblem absepariert ist. Der Schwerpunkt des Systems ruht also, und innerhalb der BORN-OPPENHEIMER-Näherung⁷ fallen Schwerpunkt des Gesamtsystems und Schwerpunkt des Kerngerüstes zusammen.

Es wird ein raumfestes Koordinatensystem (x, y, z) mit dem Ursprung im Schwerpunkt des Kerngerüsts eingeführt und ein körperfestes System (x', y', z') mit gleichem Nullpunkt wie (x, y, z) , wobei z' parallel zur Kernverbindungsachse läuft und mit positiver Richtung zu Kern 1 zeigt. Damit ist ϑ der Winkel zwischen der z - und z' -Achse.

Das Molekül befinde sich in einem homogenen elektrischen Feld $\vec{E}$, das parallel zur z -Achse sei. Der Hamiltonoperator H_0 erhält dadurch den Zusatzterm H' :

$$H' = \sum_{i=1}^{N+2} e (\vec{E} \vec{r}_i) - A_1 e (\vec{E} \vec{r}_1) - A_2 e (\vec{E} \vec{r}_2) \quad (1)$$

($\vec{r}_i$ Ortsvektoren der Elektronen bzw. der Kerne).

Mit $\vec{E} = E \cdot \vec{z}$ ($\vec{z}$ Einheitsvektor in z -Richtung) ergibt sich:

$$H' = e E \left(\sum_{i=1}^{N+2} z_i - A_1 z_1 - A_2 z_2 \right) \quad (2)$$

Nach Festlegung der Koordinatensysteme gilt $z_i = z_i' \cos \vartheta$, und aufgrund der Schwerpunktsdefinition folgt, wenn M_1 die Masse des Kerns 1 und M_2 die Masse des Kerns 2 ist:

$$z_1' = \frac{M_2}{M_1 + M_2} R \quad \text{und} \quad z_2' = -\frac{M_1}{M_1 + M_2} R$$

(R Abstand der Kerne 1 und 2).

Damit erhält man für (2):

$$H' = -e \left[-\sum_{i=1}^{N+2} z_i' + R \left(\frac{A_1 M_2}{M_1 + M_2} - \frac{A_2 M_1}{M_1 + M_2} \right) \right] E \cos \vartheta \quad (3)$$

Der 1. Faktor von H' enthält die Summe aller Ladungsmomente $q_i \vec{r}_i'$, projiziert auf die z' -Achse. Aufgrund der Axialsymmetrie des Systems um z' kann das resultierende Ladungsmoment nur parallel zur z' -Achse sein, so daß man gleichzeitig die Summe aller Ladungsmomente $q_i \vec{r}_i'$ erhält.

H' ist als inneres Produkt eines Vektoroperators $\vec{\mu} = \sum q_i \vec{r}_i$ mit dem Vektor des elektrischen Feldes $\vec{E}$ anzusehen. Dann beschreibt H' die Einstellenergie von $\vec{\mu}$ im Feld $\vec{E}$. Diese Ausdrucksweise ist nur sinnvoll, solange E klein genug ist, daß man H' störungstheoretisch mit festen Wellenfunktionen ψ und V behandeln kann.

Den Erwartungswert

$$\mu = \langle \psi V | e \left[- \sum_{i=1}^{n+2} z_i \right] + R \left(\frac{A_1 M_1}{M_1 + M_2} - \frac{A_2 M_2}{M_1 + M_2} \right) | \psi V \rangle \quad (4)$$

nennt man dann das Dipolmoment des Moleküls im festen Elektronenzustand (durch ψ beschrieben) und im festen Schwingungszustand (durch V beschrieben). Bei dieser Definition ist zu beachten, daß μ nur dann von der Wahl des Koordinatenursprungs unabhängig ist, wenn die Summe über alle Ladungen verschwindet, d.h. ein neutrales Molekül vorliegt. In dieser Arbeit werden nur solche Moleküle behandelt.

Nach der hier gegebenen Definition des elektrischen Dipolmoments μ erhält man die folgende Meßvorschrift: Das Molekül wird in ein homogenes elektrisches Feld $\vec{E}$ gebracht, und es wird die Energieverschiebung der Rotationsterme, z.B. durch Beobachtung des Rotationsspektrums, bei Veränderung der Größe des Feldes $\vec{E}$ gemessen. Gleichzeitig tritt eine Aufspaltung der Rotationsterme nach der Richtungsquantenzahl M auf, da $\vec{E}$ eine feste Raumrichtung auszeichnet. Die Größe von $\vec{E}$ ist nach oben beschränkt, dadurch daß $\mu \cdot E$ klein gegen die Schwingungsenergie des Kerngerüsts sein soll und ebenso klein gegen die Energiedifferenz zwischen dem betrachteten und dem benachbarten Elektronenzustand, damit Elektronen- und Schwingungszustand des Moleküls durch das elektrische Feld $\vec{E}$ unbeeinflusst bleiben.

Im folgenden werden die Formeln zur Auswertung der gemessenen Energieverschiebungen erläutert; auf ausführliche Ableitung wird dabei verzichtet, da diese bei TOWNES und SCHAWLOW⁸ und in dort angegebener Literatur zu finden ist.

H' ist nach Voraussetzung diagonal in den Elektronenzuständen ψ und den Schwingungszuständen V (bezeichnet mit der Schwingungsquantenzahl v). Die Zusatzenergie ΔE von H' wird mittels Störungstheorie im Raum der Rotationszustände des Moleküls bestimmt. Dabei ist der Rotationsdrehimpuls gleich dem Gesamtdrehimpuls des Moleküls, da kein Drehimpuls der Elektronenhülle ($^1\Sigma$ -Zustand) vorliegt und auch für die Kerne die Spins gleich null angenommen werden. Nach Störungstheorie 1. Ordnung erhält man (der Rotationszustand wird durch die Drehimpulsquantenzahl J und die Richtungsquantenzahl M mit $|JM\rangle$ beschrieben):

$$\Delta E^{(1)} = \langle JM | H' | JM \rangle \quad \text{mit} \quad H' = -\mu E \cos \vartheta \quad (5)$$

$|JM\rangle$ sind Eigenfunktionen des starren Rotators, also die Kugelfunktion $Y_J^M(\vartheta, \varphi)$. Da $\cos \vartheta \sim Y_1^0(\vartheta, \varphi)$ gilt, ist $\Delta E^{(1)}$ proportional zu

$$\int Y_J^{M*} Y_1^0 Y_J^M d\Omega \quad (\Omega \text{ Raumwinkel}).$$

Dieses Integral ist null (siehe ⁸). In 2. Näherung erhält man

$$\Delta E^{(2)} = - \sum_{J' \neq J} \frac{|\langle J'M | H' | JM \rangle|^2}{W_{vJ} - W_{vJ'}} \quad , \quad (6)$$

dabei ist W_{vJ} die Rotationsenergie des Moleküls im Schwingungszustand v zum Drehimpuls J im feldfreien Raum:

$$W_{vj} = h \sum_{\substack{l=0 \\ k=1}}^{\infty} Y_{lk} (v+\frac{1}{2})^l J^k (J+1)^k \quad (7)$$

(Y_{lk} DUNHAM-Energiekoeffizienten ⁸, die man - falls möglich - aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung oder aus dem Experiment durch Messung des Rotationsspektrums im feldfreien Raum erhalten kann.)

Die Auswertung der Integrale für (6) liefert schließlich

$$\text{für } J \neq 0: \quad \Delta E^{(2)} = \frac{\mu_v^2 E^2}{2h \sum_l Y_{l1} (v+\frac{1}{2})^l} \cdot \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \quad (8)$$

$$\text{für } J=0: \quad \Delta E^{(2)} = -\frac{\mu_v^2 E^2}{6h \sum_l Y_{l1} (v+\frac{1}{2})^l}$$

Dabei sind die Glieder Y_{lk} mit $k > 1$ vernachlässigt worden. Gleichzeitig ist bei μ der Index v zugesetzt, um anzudeuten, daß $\Delta E^{(2)}$ nicht nur über den Rotationsenergieausdruck schwingungsabhängig wird, sondern auch über das Dipolmoment μ_v . Natürlich sind μ_v und auch Y_{lk} vom Elektronenzustand des Moleküls abhängig. Da μ_v quadratisch in (8) eingeht, kann das Vorzeichen von μ_v durch die oben angegebene Meßvorschrift nicht bestimmt werden.

Zur Deutung der beobachteten Spektren ist die Angabe der Auswahlregeln für die "erlaubten" Übergänge erforderlich. Die Messungen sollen am Rotationsspektrum erfolgen, damit bleibt der Elektronen- und Schwingungszustand unverändert.

Magnetische Dipolübergänge zwischen Rotationstermen sind praktisch verboten, da das magnetische Moment eines Moleküls im $^1\Sigma$ -Zustand nur in der Größenordnung eines Kernmagnetons liegt.

Für elektrische Dipolübergänge erhält man in Absorption:

$$\Delta J = +1 \quad \text{und} \quad \Delta M = 0; \pm 1 \quad (9)$$

$\Delta M = 0$ gilt für den Fall, daß das angelegte statische Feld $\vec{E}$ parallel zum elektrischen Feld der eingestrahlten elektromagnetischen Welle steht, der sogenannte π -Effekt. $\Delta M = \pm 1$ gilt, wenn $\vec{E}$ senkrecht zum elektrischen Feld der eingestrahlten Welle steht; dies nennt man dann σ -Effekt. Angaben über Intensitäten der einzelnen Übergänge findet man in ⁸.

3. Experimenteller Aufbau

3.1 Forderungen an den experimentellen Aufbau zur Messung elektrischer Dipolmomente

Hier sollen nur Forderungen an den experimentellen Aufbau erläutert werden, die unmittelbar aus den Formeln (8) und (9) folgen. Das Problem der Messung des Rotationsspektrums im feldfreien Raum wird als gelöst angesehen.

Eine Abschätzung der nach Formel (8) zu erwartenden Energieverschiebungen der Rotationsübergänge ergibt folgendes: Zweiatomige Moleküle haben ein elektrisches Dipolmoment zwischen 0,1 bis 10 Debye, wenn es nicht aus Symmetriegründen (homonukleares Molekül) null ist. Die Rotationsenergien variieren von 1 GHz bis zu einigen 10^3 GHz. Als Richtwert für die hier betrachteten zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen soll 10 GHz angenommen werden. Dann erhält man für realisierbare elektrische Felder, z.B. 500 V/cm, bei einem Dipolmoment von 3 D Verschiebungen des Überganges $J = 0 \rightarrow 1$, $|M| = 0 \rightarrow 1$ von etwa 7 MHz. Wie man aus Gleichung (8) ersieht,

nimmt die Verschiebung mit wachsendem J stark ab, bei $J > 6$ etwa mit $1/J^3$. Die Breite der Absorptionslinie eines Rotationsüberganges liegt in vielen Fällen bei etwa 0,5 MHz; damit sind Frequenzen meßbar auf etwa 0,05 MHz. Will man elektrische Dipolmomente auf einige Prozent messen, muß man also Verschiebungen von etwa 2 MHz mindestens erreichen. Daraus ergibt sich unmittelbar, daß man den Stark-Effekt bei Rotationsübergängen mit niedrigen J beobachten muß.

Für die Wahl niedriger J -Übergänge spricht noch ein weiterer Punkt. Aus den Auswahlregeln (9) folgt, daß die Zahl der Stark-Übergänge zu einem Rotationsübergang $J \rightarrow J+1$ rasch zunimmt; beim σ -Effekt ergeben sich $(2J-1)$ Absorptionslinien und beim π -Effekt $(J+1)$. Dadurch sinkt die Intensität jeder Einzellinie ebenfalls mit steigendem J , da die Summe der Intensitäten über alle Linien zum σ - und π -Effekt gleich der Intensität des ungestörten Überganges $J \rightarrow J+1$ ist. Gleichzeitig würde die Interpretation des Spektrums durch die Zahl der Linien erschwert.

Die Forderungen an die Homogenität des elektrischen Feldes sind relativ gering. Inhomogenitäten des Feldes ergeben unsymmetrische Linienverbreiterungen, da das Feld quadratisch in die Energieverschiebung eingeht. Die Verbreiterung der Linie sollte einen Faktor 2 nicht übersteigen. Das bedeutet bei Verschiebungen um 2 MHz und normalerweise beobachteten Linienbreiten von 0,5 MHz eine Homogenität des elektrischen Feldes von etwa 5%. Die systematische Verschiebung des Linienschwerpunktes ist bei diesen Homogenitäten zu vernachlässigen.

3.2 Aufbau des Mikrowellenspektrometers

Zur Messung der Rotationsspektren der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen diente ein von FITZKY⁹ eingehend beschriebenes 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer des Institutes. Die wesentlichen Teile werden hier anhand des Blockschaltbildes (Abb.1) beschrieben, wobei Änderungen gegenüber der von FITZKY⁹ beschriebenen Anordnung eingefügt sind.

Als Strahlungsquellen werden Reflexklystrons und zum Teil auch ein Carcinotron verwendet; unmittelbar danach ist zur Entkopplung von Strahlungsquelle und Absorptionszelle für reflektierte Wellen ein Einweghohlleiter geschaltet. Mit einem Dämpfer kann die Energiedichte der Mikrowelle in der Absorptionszelle eingestellt werden. Dann folgt in der Anordnung die heizbare Absorptionszelle, über die weiter unten ausführlicher berichtet wird. Der Nachweis der Strahlung geschieht durch eine anpaßbare Detektorhalterung mit einer Siliciumdiode. Durch die Einstellung des Dämpfers wird also auch gleichzeitig der Arbeitspunkt des Detektors festgelegt. Wegen der kleinen Absorptionskoeffizienten (10^{-6} bis 10^{-11} pro cm) der zu beobachtenden Spektren ist eine Effektmodulation erforderlich. Dazu dient üblicherweise der Stark-Effekt mit einem zeitlich variierenden elektrischen Feld (Frequenz 100 kHz, Spannungsverlauf rechteckförmig). Das modulierte Absorptionssignal erzeugt am Detektor eine 100 kHz-Spannung, die schmalbandig verstärkt und nach Gleichrichtung auf einem Oszillographen bzw. Schreiber sichtbar gemacht wird. Der Sweep der Strahlungsquelle und des Oszillographen laufen parallel. Zur Frequenzmessung steht ein Normal für den Bereich von 850 - 1550 MHz zur Verfügung, die Konstanz ist $5 \cdot 10^{-9}$ /Tag. Das Normal wird verglichen mit der Normalfrequenz des Senders MSF (National Physical Laboratory, England), wodurch Frequenzmessungen bis auf $5 \cdot 10^{-8}$ möglich sind. Das Signal

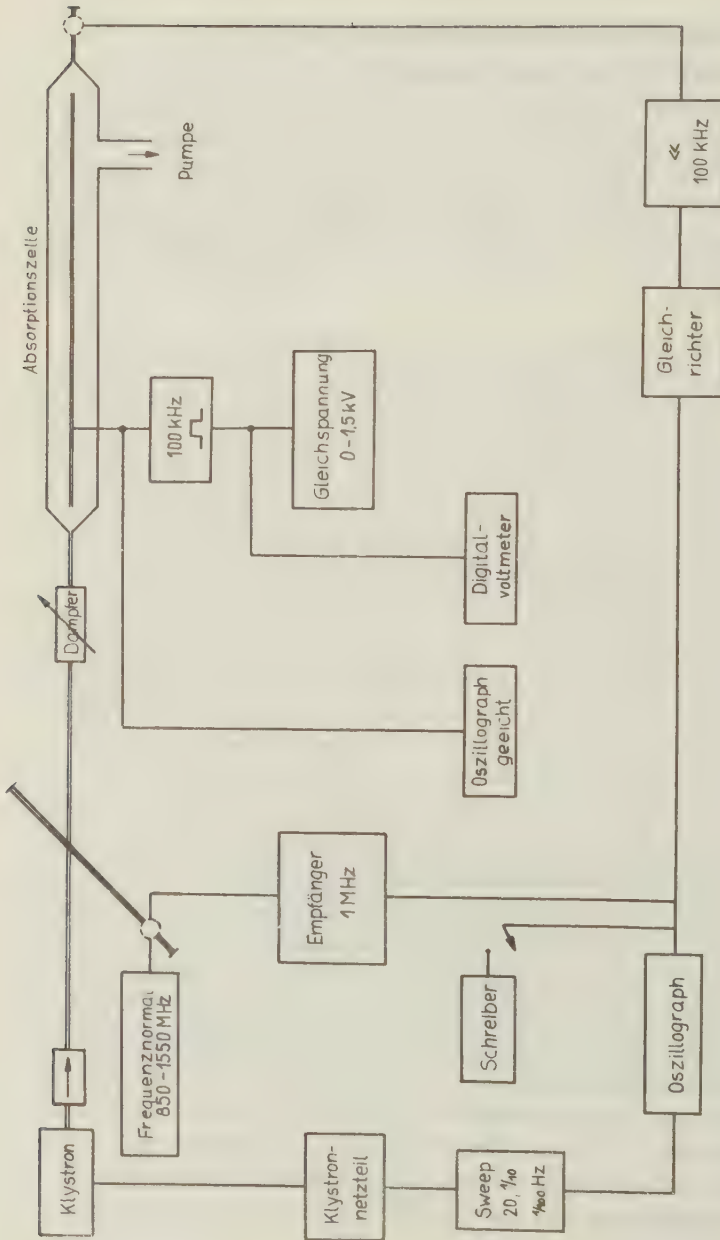


Abb. 1 Schematischer Aufbau des Spektrometers

des Frequenznormals wird, wie üblich, mit einer Diode vervielfacht und gleichzeitig mit der Mikrowellenstrahlung gemischt. Das Differenzsignal wird mit einem Empfänger auf 1 MHz abgehört.

Bei den Experimenten wurden zwei unterschiedliche Absorptionszellen verwendet, eine kalte Zelle (Abb.3), bei der durch einen Molekülstrahl Substanz in den Absorptionsraum gelangt (Konstruktion von TÖRRING^{10,11}), und eine heizbare Zelle (Abb.2), die einer Konstruktion von LIDE¹² ähnlich ist. Beide Zellen bestehen aus einem zweiteiligen Hohlleiter mit rechteckförmigem Querschnitt. Zwischen den gegeneinander isolierten Zellenhälften läßt sich ein ausreichend homogenes elektrisches Feld erzeugen, wie Form und Breite der gemessenen Absorptionslinien der Stark-Übergänge ergeben. Schon in Teil 3.1 wurde festgestellt, daß die Forderungen an die Homogenität des Feldes bei diesen Messungen des elektrischen Dipolmoments relativ gering sind. Als Absorptionsraum kommt hier aufgrund des verwendeten Wellentyps (H_{10}) im wesentlichen nur der Mittelbereich des Rechteckquerschnitts in Betracht. Deswegen spielen die Inhomogenitäten an den offenen Teilen der Zellen nur eine untergeordnete Rolle.

Die elektrische Isolation der kalten Zelle (Abb.3) vom Wasserkühlkreislauf wurde durch eine Araldit-Kittung erreicht, deren thermische Leitfähigkeit durch Beimengung von BeO-Pulver erhöht wurde. Die Länge der Zelle beträgt etwa 25 cm.

Die 130 cm langen selbsttragenden Zellenhälften der heißen Anordnung bestehen aus 1 mm starkem hochtemperaturfestem Stahlblech. Spannungszuführung und Isolationsstrecke liegen außerhalb des etwa 1 m langen Rohrofens. Die Zelle ist von einem dünnen Edelstahlrohr (0,2 mm Wandstärke) zur Abschirmung der 100 kHz-Modulationsspannung von der Verstärkeranlage umgeben.

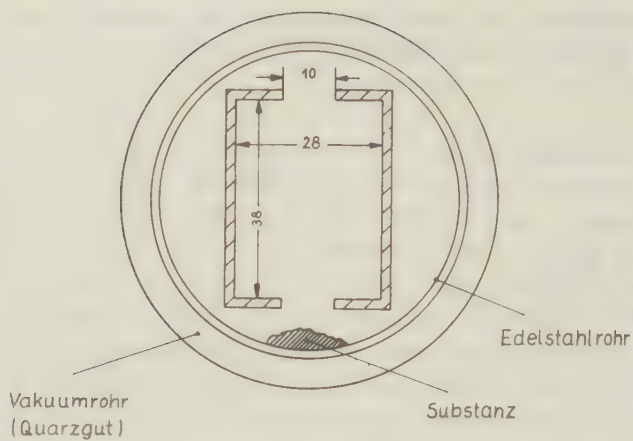


Abb. 2 Querschnitt der heizbaren Absorptionszelle

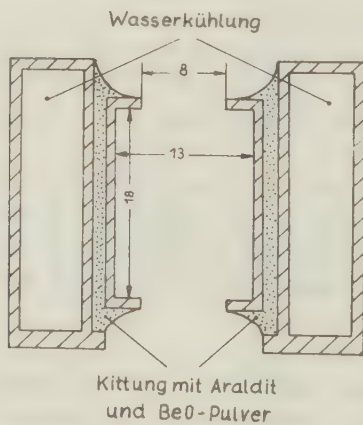


Abb. 3 Querschnitt der kalten Zelle für die Molekülstrahlanordnung

In beiden Anordnungen steht der Vektor der elektrischen Komponente des Mikrowellenfeldes senkrecht zum äußeren Feld, wodurch nur der σ -Stark-Effekt mit der Auswahlregel $\Delta M = \pm 1$ beobachtet wird. Das äußere elektrische Feld kann in der kalten Zelle (Abb.3) direkt durch Messung der angelegten Spannung bestimmt werden, da der Abstand der beiden Zellenhälften konstant bleibt und auch beim Zusammenbau nach Reinigungsarbeiten wieder genügend genau reproduziert wird.

Heiße Zellen haben diese Eigenschaft im allgemeinen nicht. Die freitragenden Teile neigen zum Einfallen oder Auseinandergehen beim Aufheizen. Man muß also neben der angelegten Spannung auch den inneren Abstand der Zellenhälften bei der Arbeitstemperatur der gerade zu untersuchenden Molekel bestimmen. Dazu wird bei jeder Meßreihe eine Eichsubstanz, deren Dipolmoment mit genügender Genauigkeit bekannt ist, beigegeben und vor der Messung der Stark-Effekt der Eichsubstanz beobachtet. Daraus erhält man bei bekannter Spannung den Abstand der beiden Zellenhälften. Vorausgesetzt wird bei diesem Verfahren, daß die Zelle nach der Eichung hinreichend stabil ist. Deswegen wurde einige Male nach der Messung die Eichung kontrolliert. Als geeignet erwiesen sich die Substanzen CsF und TlF. Die Auswahl wird durch die folgenden Punkte bestimmt: Das Spektrum der Eichsubstanz muß bei der Arbeitstemperatur für die zu messende Molekel beobachtbar sein. Es darf keine bzw. nur geringe chemische Reaktion zwischen Eich- und Meßsubstanz auftreten. Der Rotationsübergang sollte aus den gleichen Gründen, wie sie in Teil 3.1 aufgeführt sind, möglichst niedrige Quantenzahlen haben.

Die Dipolmomente von CsF und TlF sind aus Messungen mit der elektrischen Molekülstrahlresonanzmethode sehr genau bekannt:

$^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$: Messungen von HEBERT³ et al.
Dipolmoment im Schwingungsgrundzustand
 $\mu_0 = 7,8839(9) \text{ D}$

$^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$: Messungen von BOECKH¹³ et al.
Dipolmoment im Schwingungsgrundzustand
 $\mu_0 = 4,2282(8) \text{ D}$.

CsF zeigt Quadrupolhyperfeinstruktur und TlF magnetische Hyperfeinstruktur im Rotationsspektrum, die bei den vorliegenden Messungen nur teilweise aufgelöst werden konnten. Es wurde untersucht, ob durch diese Tatsache systematische Fehler in die Eichung eingehen. Da die Kopplungskonstanten für die Hyperfeinstruktur (Angaben für CsF bei ENGLISH¹⁴ et al. und für TlF bei BOECKH¹³ et.al.) sehr klein sind, ergaben die Rechnungen systematische Verschiebungen, die innerhalb des Meßfehlers liegen.

Als Stark-Spannung wurde zum Teil die Rechteckmodulationsspannung benutzt, so daß gleichzeitig der ungestörte Übergang und die Stark-Übergänge beobachtet werden konnten. Die Rechteckspannung wurde mit einem geeichten Oszillographen gemessen, wodurch ein Fehler von 1 - 2% erreicht wird. Andererseits wurde eine Gleichspannung benutzt, der die Rechteckmodulationsspannung überlagert war. Dabei tritt im Absorptionsspektrum jeder Stark-Übergang zweimal auf, der erste verschoben durch das Gleichfeld, der zweite durch das Gleichfeld plus der Rechteckamplitude. Dieses Verfahren eignet sich besonders bei schwereren Molekeln, bei denen man gezwungen ist, höhere Rotationsübergänge zu beobachten; denn Stark-Übergänge sind aufgrund des quadratischen Effekts mit kleineren Rechteckspannungsamplituden zu modulieren als ungestörte Übergänge. Dies tritt besonders in den Vordergrund, wenn die vorhandene Amplitude nicht mehr ausreicht, den ungestörten Übergang durchzumodulieren. Die Gleichspannung wurde mit einem Digitalvoltmeter (Genauigkeit 0,1%) gemessen.

Bei Verwendung von Gleichfeldern ist besonders darauf zu achten, ob in der Zelle elektrische Aufladungen eintreten, die von außen nicht meßbar sind. Diese müßten sich bemerkbar machen in einem zeitlichen Gang der Größe des gemessenen Dipolmoments während einer Meßreihe oder in einer Verschiebung des ungestörten Rotationsübergangs beim Abschalten des angelegten Gleichfeldes. Außerdem ist ein solcher Effekt ablesbar an der Konsistenz der Meßreihen von verschiedenen Tagen untereinander. Schwierigkeiten dieser Art ergaben sich nur bei einer Substanz, nämlich bei GeO . In Teil 4.1 wird beschrieben, wie man sich in diesem Falle helfen kann. Sonst wurden innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit keine Anzeichen für Aufladungserscheinungen beobachtet.

4. Messungen

In diesem Abschnitt soll gleichzeitig eine Zusammenfassung aller vorliegenden Dipolmomentmessungen in der Gruppe der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen gegeben werden. Es werden dabei jeweils nur die neuesten Ergebnisse zitiert. Für die Rechnung verwendete Naturkonstanten werden der Zusammenstellung von COHEN und DUMOND¹⁵ entnommen und relative atomare Massen den Tabellen von MATTAUCH, THIELE und WAPSTRA¹⁶.

Die von uns verwendeten Substanzen wurden, wenn über die Herstellung nichts anderes vermerkt ist, von der Firma Dr. Th. Schuchardt, München, bezogen.

4.1 Elektrisches Dipolmoment im Schwingungsgrundzustand

CO

Die Dipolmomentmessungen wurden von BURKUS¹⁷ durchgeführt. Dabei wurde der Stark-Effekt am Übergang $J = 0 \rightarrow 1$ bei etwa 115 GHz in einem Video-Spektrometer beobachtet. CO ist bei Zimmertemperatur gasförmig, so daß eine kalte Zelle benutzt werden konnte. Sie wurde geeicht mit HCN. Neuere Messungen des Dipolmoments von HCN¹⁸ liefern eine zu geringe Korrektur zum Eichfaktor; eine Umrechnung des von BURKUS¹⁷ angegebenen Wertes ist damit nicht erforderlich. Er erhielt für das elektrische Dipolmoment im Schwingungsgrundzustand an der Isotopenkombination

$$^{12}\text{C}^{16}\text{O} : |\mu_0| = 0,112(5) \text{ D.}$$

Durch Messung des Stark-Effekts erhält man nicht die Polarität des Dipolmoments, wie in Teil 2 ausgeführt wurde. Jedoch kann man das Vorzeichen des Dipolmoments aus Messungen der Isotopieabhängigkeit des g -Faktors des Moleküls erhalten. Solche Experimente sind von ROSENBLUM, NETHERCOT und TOWNES^{19a} sowie OZIER, YI, KHOSLA und RAMSEY^{19b} durchgeführt worden. Definiert man die Richtung des Dipolmomentvektors so, daß er für positives Vorzeichen vom Atom der VI. Gruppe zum Atom der IV. Gruppe des Periodensystems zeigt, - ein Dipolmoment in dieser Richtung sollte nach chemischen Gesichtspunkten in der vorliegenden Verbindungsgruppe zu erwarten sein - so ergeben die Messungen ein negatives Vorzeichen von μ_0

$$^{12}\text{C}^{16}\text{O} : \mu_0 = -0,112(5) \text{ D, d.h. } ^-(\text{CO})^+.$$

Bei den noch zu nennenden Molekülen liegen keine Vorzeichenbestimmungen vor.

SiO

Das Rotationsspektrum von SiO ist von TÖRRING²⁰ beobachtet worden. Dipolmomentbestimmungen an SiO wurden mit

der elektrischen Molekülstrahlresonanzmethode von MÜENTER²¹ et al. durchgeführt. Sie erhielten für das Dipolmoment im Schwingungsgrundzustand

$$^{28}\text{Si}^{16}\text{O} : |\mu_0| = 3,09818(30) \text{ D.}$$

GeO 11

Die Messungen wurden in der kalten Zelle (Abb.3) am Übergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ an der häufigsten isotopen Molekel $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$ durchgeführt. GeO konnte durch Erhitzen eines Gemisches von GeO_2 und Ge in einem evakuierten Quarzrohr nach der Reaktion $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightarrow 2\text{GeO}$ dargestellt werden, wie es schon von TÖRRING²² bei Messungen des reinen Rotationsspektrums von GeO verwendet wurde.

Die Messungen in elektrischen Gleichfeldern zeigten mit der Meßdauer einen Gang der Ergebnisse, der durch Aufladungen an Aufdampfschichten in der kalten Zelle verursacht sein mußte. Diese Schwierigkeit wurde umgangen, indem allein die Aufspaltung durch die Modulationsspannung gemessen wurde. Dies geschieht, indem der Übergang, der durch das angelegte Gleichfeld plus der unbekannten statischen Aufladung gegeben ist, gleich nach der Messung des Überganges, den Gleichfeld, statische Aufladung und Rechteckamplitude energetisch festlegen, bestimmt wird. Setzt man voraus, daß die statische Aufladung sich zwischen diesen beiden Messungen nicht merklich ändert, so erhält man auf folgende Weise das Dipolmoment:

Die Stark-Komponente mit der Frequenz ν_1 hat im unbekannten Gleichfeld E_0 (angelegtes Feld plus statischer Aufladung) gegen den bekannten ungestörten Übergang der Frequenz ν_0 (nach Messungen in ²²) eine Frequenzverschiebung $\nu_1 - \nu_0 = K\mu^2 E_0^2$ erfahren (K Konstante, vgl. Formel (8)). Bei zusätzlichem Modulationsfeld E ergibt sich bei der Übergangsfrequenz ν_2 die Verschiebung $\nu_2 - \nu_0 = K\mu^2 (E_0 + E)^2$.

Die Zusammenfassung beider Gleichungen liefert:

$$|\mu| = \frac{(\nu_2 - \nu_1)^{\frac{1}{2}} - (\nu_1 - \nu_0)^{\frac{1}{2}}}{K^{\frac{1}{2}} E} \quad (10)$$

Dadurch kann zur Berechnung von $|\mu|$ das Feld E_0 unbekannt bleiben. Die Auswertung der Messungen nach diesem Verfahren liefert Werte, deren Streuung man als statistisch ansehen darf. Sie sind in Tab.1 aufgeführt. Der angegebene Fehler berücksichtigt die Fehler der Spannungsmessung ($\pm 2\%$), der Frequenzmessung (abhängig von der Linienverschiebung und Linienbreite) und der Zellengeometrie ($\pm 1\%$).

Messungen in der heizbaren Zelle (Abb.2) wurden nicht durchgeführt, da nach Beobachtungen von TÖRRING²² das Reaktionsgleichgewicht von $\text{GeO} \rightleftharpoons \text{GeO}_2 + \text{Ge}$ bei der Arbeitstemperatur für GeO (660°C) zur rechten Seite verschoben ist, so daß bei der langen Aufheizzeit der Zelle (~ 1 h) praktisch alles GeO schon wieder disproportioniert wäre.

Nach Beendigung der eben geschilderten Untersuchungen wurden uns Messungen des elektrischen Dipolmoments von GeO mit der elektrischen Molekülstrahlresonanzmethode von MUENTER²¹ et al. bekannt. Diese Ergebnisse zeigen wegen des angewandten Verfahrens grundsätzlich eine wesentlich größere Genauigkeit gegenüber unseren Messungen. Die damit bestimmten Dipolmomente für die verschiedenen Isotopenkombinationen im Schwingungsgrundzustand sind in Tab.2 aufgeführt.

$ \mu_o $ (D)	$ \mu_o $ (D)
3,31	3,26
3,37	3,30
3,22	3,26
3,23	3,35
3,26	
$ \mu_o = 3,28(10) \text{ D}$	

Tab.1 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments im Schwingungsgrundzustand des $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$ am Rotationsübergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$.

Molekel	$ \mu_o $ (D)
$^{70}\text{Ge}^{16}\text{O}$	3,28243(30)
$^{72}\text{Ge}^{16}\text{O}$	3,28235(30)
$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$	3,28238(30)
$^{76}\text{Ge}^{16}\text{O}$	3,28239(30)

Tab.2 Dipolmoment von GeO aus elektrischen Molekülstrahlresonanzmessungen.

Der relative Fehler zwischen den Messungen an den isotopen Molekeln wird von ihnen mit $1 \cdot 10^{-5}$ angegeben, so daß man eine Abhängigkeit des Dipolmoments von der Isotopenkombination erkennt.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung der Werte aus beiden Verfahren rechtfertigt nachträglich noch die Methode zur Elimination unbekannter Aufladungen an Aufdampfschichten.

SnO 23

Das reine Rotationspektrum ist aus Messungen von TÖRRING²⁴ bekannt. Die Messung des elektrischen Dipolmoments wurde unter ähnlichen Bedingungen wie in ²⁴ in der kalten Zelle mit der Molekülstrahlanordnung durchgeführt. Dabei wurde dem SnO eine volumenmäßig gleiche Menge von CaF₂-Pulver beigemischt. CaF₂ diente als Puffersubstanz, um die Reaktion des SnO mit den heißen Ofenwänden zu verringern. Beobachtet wurde die Stark-Komponente J, |M| = 1,1→2,2, an der mit Spannungen zwischen 400 - 550 V Linienverschiebungen vom ungestörten Übergang J = 1→2 von 1,0 - 2,1 MHz erreicht wurden. Aufladungserscheinungen wie bei GeO traten nicht auf. Die Ergebnisse der Einzelmessungen finden sich in Tab.3. Messungen in der heißen Absorptionszelle wurden aus gleichen Gründen wie bei GeO nicht versucht.

$ \mu_o $ (D)	$ \mu_o $ (D)
4,27	4,34
4,35	4,30
4,32	4,32
4,37	
$ \mu_o = 4,32(10) \text{ D}$	

Tab.3 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments im Schwingungsgrundzustand des ¹²⁰Sn¹⁶O am Rotationsübergang J, |M| = 1,1→2,2.

PbO ²³

Bei der Messung des reinen Rotationsspektrums von TÖRRING¹⁰ erwies sich PbO als recht instabil. Anstelle des damals benutzten Kohlerohrofens wurde bei den vorliegenden Messungen ein Tantal-Ofen verwendet. In diesen wurde ein Gemisch von PbO- und MgO-Pulver oder PbO- und CaO-Pulver eingefüllt. Die Beimengungen dienten wieder als Puffersubstanz. Bleiniederschläge in der kalten Zelle ließen die Dämpfung rasch ansteigen und verursachten Kurzschlüsse zwischen den Zellenhälften bzw. zwischen Zelle und Wasserkühlkreislauf. Diese Schwierigkeiten begrenzten stark die Meßzeit und begründeten die große Streuung der Einzelmessungen, die in Tab.4 angegeben werden. Als Stark-Spannung wurde die Rechteckamplitude benutzt, die mit einem Oszillographen gemessen wurde. Mit Spannungen zwischen 250 und 350 V wurden Verschiebungen von 0,7 - 1,0 MHz am Übergang J, |M| = 1,1 → 2,2 beobachtet.

$ \mu_O $ (D)	$ \mu_O $ (D)
4,99	4,85
4,71	4,30
4,60	4,39
$ \bar{\mu}_O = 4,64(30) \text{ D}$	

Tab.4 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments im Schwingungsgrundzustand des ²⁰⁸Pb¹⁶O am Rotationsübergang J, |M| = 1,1 → 2,2.

CS

Die neuesten Messungen des elektrischen Dipolmoments an CS stammen von WINNEWISSER und COOK²⁵. Sie benutzten ein konventionelles 100 kHz-Stark-Effekt-Mikrowellenspektrometer mit kalter Zelle, da CS bei Zimmertemperatur

gasförmig ist. CS wurde in einer Gasentladung aus CS_2 hergestellt. Die Zelle wurde geeicht mit OCS. Als Dipolmoment wird aus Messungen am Übergang J, $|M| = 0,0 \rightarrow 1,0$ im Schwingungsgrundzustand angegeben:

$$^{12}\text{O}^{32}\text{S} : |\mu_0| = 1,958(5) \text{ D.}$$

Die absolute Genauigkeit von 0,25% scheint etwas zweifelhaft, wenn man den konstruktiven Aufbau der Starkzelle näher betrachtet. Über eine Länge von etwa 91 cm soll ein Plattenabstand von 4,5 mm, der die Größe des elektrischen Feldes bestimmt, mit einer Genauigkeit von etwa 0,01 mm eingehalten werden. Dabei werden als Abstandshalter Teflon-Stücke verwendet. Mögliche Variationen des Abstandes ergeben unsymmetrische Linienverbreiterungen, die zu systematischen Frequenzmeßfehlern führen können.

SiS ²⁶

SiS kann dargestellt werden aus einem Gemisch von FeS- und Si-Pulver, bei dem durch Erhitzen bis zu 1000°C im Vakuum SiS verdampft und in einem kälteren Bereich zur Abscheidung gelangt. Das reine Rotationsspektrum ist von HOEFT²⁷ gemessen worden. Die nun vorliegenden Untersuchungen mit den neuen Zellenkonstruktionen ergaben Linienbreiten der Rotationsübergänge um 150 kHz gegenüber den früheren Beobachtungen²⁷ um 500 kHz. Folgende Gründe könnten für die Verkleinerung der Linienbreite sprechen: Bei den früheren Messungen²⁷ in einer koaxialen Zelle wurde in einem praktisch abgeschlossenen Volumen, das vollständig im heißen Bereich lag, fast ein Dampfdruckgleichgewicht mit dem Bodenkörper hergestellt. Durch die offene Anordnung in der rechteckigen Zelle (Abb.2) ergibt sich mehr eine Strömung zu den kalten Stellen außerhalb des Ofens, so daß die Druckverbreiterung reduziert wird. Entsprechendes gilt für Fremdgase, die von Verunreinigungen bzw. von Zersetzungsreaktionen der zu beobachtenden

Substanz herrühren. Außerdem ist die Querschnittsfläche in der Rechteckzelle gegenüber der coaxialen Anordnung ($\varnothing$ 1,5 cm, Innenelektrode $\varnothing$ 0,5 cm) wesentlich vergrößert worden, wodurch sich die Bedeutung von Wandstößen der Molekeln verringerte. Als weiteres wäre zu erwähnen, daß bei gleichem Detektorstrom im Empfangsdetektor die Energiedichte in der Rechteckzelle kleiner ist als in der coaxialen Zelle, womit Linienverbreiterungen durch Sättigung nicht so leicht eintreten können. Denn zur Einstellung des günstigsten Arbeitspunktes des Detektors kann eine Energieeinstrahlung erforderlich sein, die in manchen Fällen schon zur Sättigung führt. Durch die schmaleren Linien ist eine wesentliche Steigerung der Genauigkeit bei den Messungen der Übergangsfrequenzen möglich. Deshalb wurde das reine Rotationsspektrum neu vermessen und außerdem durch neu beobachtete Übergänge ergänzt. Die aus der Auswertung folgenden Rotationskonstanten sind in ²⁶ veröffentlicht.

Die Dipolmomentmessungen wurden in der heizbaren Absorptionzelle (Abb.2) durchgeführt. Zur Eichung der Geometrie der Zelle wurde der Übergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ des $^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$ benutzt (vgl. Teil 3.2). Als Stark-Spannung diente die Rechteckmodulationsamplitude. Es wurde der Stark-Übergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ an der häufigsten isotopen Molekel $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ beobachtet; dabei wurden mit Spannungen zwischen 540 und 720 V Energieverschiebungen von 0,54 bis 1,05 MHz erreicht. Die Ergebnisse der einzelnen Meßreihen sind in Tab.5 angegeben. Zur Kontrolle wurden auch in der Molekülstrahlanordnung Stark-Übergänge beobachtet, die einen Wert für das elektrische Dipolmoment in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert von Tab.5 lieferten. Dabei wurde der Übergang $J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2$ benutzt, der aufgrund geringerer Energieverschiebungen (vgl. Teil 2) gegenüber $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ bei gleichen Feldern Werte für $|\mu_0|$ mit größerem Fehler ergibt.

$ \mu_o $ (D)	$ \mu_o $ (D)
1,69	1,75
1,67	1,73
1,68	1,77
1,70	1,75
1,78	1,69
1,79	1,71
1,77	
$\overline{ \mu_o } = 1,73(6) \text{ D}$	

Tab.5 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments des $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ im Schwingungsgrundzustand am Rotationsübergang $J, M = 0,0 \rightarrow 1,1$.
Eichsubstanz JsF

Nach Fertigstellung unserer Messungen von $|\mu_o|$ wurde uns eine Arbeit von MURTY und CURL²⁸ über die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments von PbS , SnS und SiS bekannt. Der von ihnen mitgeteilte Wert von SiS $|\mu_o| = 1,74(7) \text{ D}$ ist in bester Übereinstimmung mit dem Mittelwert von Tab.5. wie weiter unten bei SnS und PbS noch ausgeführt wird, bestehen Diskrepanzen zwischen ihren Ergebnissen und unseren an SnS und PbS . Dort werden außerdem Gründe angegeben, warum wir die Werte von MURTY und CURL²⁸ für ungenauer halten. Deswegen erscheint die Angabe unseres Wertes für SiS trotz der guten Übereinstimmung mit MURTY und CURL²⁸ notwendig.

GeS 11

Teilweise wurde GeS selbst auf ähnliche Weise wie SiS dargestellt. Bei etwa 600°C dampft unter Vakuum GeS aus einem Gemisch von FeS und Ge ab und schlägt sich in kälteren Zonen nieder.

Die Beobachtung des reinen Rotationsspektrums von GeS gelang zuerst HOEFT²⁹. Wie schon beim SiS ergaben die neuen Messungen an GeS eine verringerte Linienbreite, etwa 150 kHz gegenüber früher 500 kHz. Außerdem konnte bei wesentlich niedrigeren Temperaturen gemessen werden, zwischen 340 und 400°C gegenüber früher 450 und 650°C. Das Rotationsspektrum wurde neu gemessen und wesentlich ergänzt. Daraus ergaben sich teilweise neue Rotationskonstanten bzw. konnten die in ²⁹ schon angegebenen wesentlich in der Genauigkeit verbessert werden. Diese Auswertung wird in ¹¹ mitgeteilt.

Dipolmomentmessungen wurden sowohl in der kalten als auch in der heißen Zelle durchgeführt. In der heizbaren Absorptionszelle wurde der Übergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ benutzt. Als Stark-Feld diente gleichzeitig das 100 kHz-Modulationsfeld, dessen zugehörige Spannung mit einem geeichten Oszillographen gemessen wurde. Mit Spannungen zwischen 400 und 600 V erreichte man Energieverschiebungen von 0,6 bis 1,2 MHz. Als Eichsubstanz diente zunächst CsF. Da aber CsF eine ausreichende Verdampfungsrate erst oberhalb von 500°C zeigt, konnte die Eichung nur nach den eigentlichen Messungen an GeS durchgeführt werden, indem die Temperatur gesteigert wurde. Um sicherzustellen, daß durch dieses zusätzliche Aufheizen keine Veränderungen des Zellenabstandes gegenüber der vorangehenden Messung an GeS eingetreten waren, wurde auch eine Meßreihe mit TlF als Eichsubstanz durchgeführt. Das Spektrum von TlF ist schon bei 350°C zu beobachten. Die Messungen sind untereinander konsistent, wie man an den in Tab.6 aufgeführten Einzelergebnissen sieht. Eine weitere Überprüfung ergeben die Stark-Effekt-Messungen am Übergang $J, |M| = 2,2 \rightarrow 3,3$ in der kalten Zelle, für die keine Eichung erforderlich ist. Die Genauigkeit dieser Werte ist wegen des höheren Rotationsüberganges nicht so groß, da die erreichbaren Verschiebungen mit der vorhan-

Jenen Spannung (bei 700 V etwa 0,6 MHz) kleiner sind als beim Übergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$. Tab.6 zeigt die Konsistenz aller gewonnenen Werte für $|\mu_0|$. Darunter ist ein gewichteter Mittelwert angegeben.

$J, M \rightarrow J', M' $	$ \mu_0 $ (D)	Eichsubstanz
0,0 $\rightarrow$ 1,1	1,98	CsF
	2,00	CsF
	1,99	CsF
	2,01	CsF
	1,96	CsF
	1,95	TlF
2,2 $\rightarrow$ 3,3	2,04	-
	2,06	-
$ \bar{\mu}_0 = 2,00(6) \text{ D}$		

Tab.6 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments im Schwingungsgrundzustand des $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$.

SnS ²³

Das Rotationsspektrum wurde zuerst von HOEFT³⁰ bei Temperaturen zwischen 700 und 750°C mit Linienbreiten von 2 MHz beobachtet. Bei den vorliegenden Messungen konnte mit Temperaturen um 600°C gearbeitet werden, wobei Linienbreiten von nur 120 kHz erzielt wurden. Dies rechtfertigte die erneute Vermessung des Rotationsspektrums. Die Resultate dazu sind in ²³ veröffentlicht und zeigen eine wesentliche Verbesserung gegenüber den früheren Werten ³⁰.

Dipolmomentmessungen wurden in beiden Absorptionszellen vorgenommen und erforderten keine Besonderheiten gegenüber den schon geschilderten Messungen. In der heizbaren Zelle wurde der Stark-Übergang $J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2$ benutzt.

Spannungen zwischen 450 und 600 V ergaben Linienverschiebungen von 0,5 bis 0,9 MHz. Als Eichsubstanz bot sich CsF an. In der kalten Zelle mußte der Übergang $J, |M| = 3,3 \rightarrow 4,4$ verwendet werden, wobei 800 V zur Aufspaltung um 1,1 MHz notwendig waren. Die Einzelergebnisse sind in Tab.7 zusammengefaßt.

$J, M \rightarrow J', M' $	$ \mu_o $ (D)	Eichsubstanz
1,1 $\rightarrow$ 2,2	3,16	CsF
	3,19	CsF
	3,19	CsF
	3,19	CsF
	3,19	CsF
3,3 $\rightarrow$ 4,4	3,18	-
	3,13	-
$ \mu_o = 3,18(10) \text{ D}$		

Tab.7 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments im Schwingungsgrundzustand des $^{120}\text{Sn}^{32}\text{S}$.

Wie schon erwähnt, wurde nach Fertigstellung unserer Messungen ein Wert des Dipolmoments von SnS von MURTY und CURL²⁸ veröffentlicht. Sie erhielten an der gleichen Isotopenkombination $^{120}\text{Sn}^{32}\text{S}$ $|\mu_o| = 3,38(7) \text{ D}$. Dieser Wert liegt wesentlich höher als der von uns gefundene, die angegebenen Fehlerintervalle überlappen sich nicht.

MURTY und CURL benutzten zu ihren Messungen eine heiße Zelle. Diese Zelle wurde mit KCl bzw. NaCl geeicht, die nach unserer Meinung als Eichsubstanzen weniger gut geeignet sind als CsF bzw. TlF. Denn KCl und NaCl zeigen aufgrund der stärkeren Quadrupolhyperfeinstruktur eine wesentlich größere Linienbreite ($\sim 3 \text{ MHz}$) als die beiden anderen. Außerdem könnte der durch die nicht aufgelöste

Hyperfeinstruktur verursachte systematische Fehler in der Stark-Effekt-Messung nicht mehr vernachlässigbar sein. Zu Beginn wurde ein Eichfaktor bestimmt und während der gesamten Messungen als konstant angesehen. Nach unseren Erfahrungen zeigen Zellen beim aufheizen keine ausreichende Reproduzierbarkeit ihrer Geometrie. Diese Schwierigkeit scheint sich auch schon dadurch anzudeuten, daß die veröffentlichten Eichmessungen, die sich aus verschiedenen Versuchsreihen ergaben, eine sehr große Streubreite zeigen (bis zu 15%). Die beiden Eichfaktoren aus KCl und NaCl ergeben keine befriedigende Übereinstimmung. Zur Auswertung wurde schließlich der Mittelwert beider verwendet. Die angegebene Frequenz des ungestörten Überganges, die sie aus der Extrapolation des Stark-Effekts bei verschiedenen Feldern erhielten, liegt um 130 kHz höher als die in ²³ zitierte Frequenz, die wir mit einem Fehler von ± 10 kHz bestimmen konnten.

Die hier aufgeführten Tatsachen können eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen den beiden Dipolmomentbestimmungen an SnS sein. Zu beachten ist noch, daß der von uns zitierte Wert aus zwei unabhängigen Messungen in unterschiedlichen Absorptionszellen resultiert.

PbS ²³

Auch bei PbS konnten die früheren Messungen des Rotationsspektrums von HOEFT³¹ wesentlich verbessert werden, da bei Temperaturen um 680°C Linienbreiten von 200 kHz gegenüber früher 800 kHz beobachtet wurden. Das Spektrum wurde im wesentlichen neu gemessen und durch weitere Übergänge ergänzt. Die Ergebnisse finden sich in ²³.

Die Dipolmomentmessungen, die in beiden Absorptionszellen durchgeführt wurden, ergaben keine besonderen Schwierigkeiten. In der heizbaren Zelle wurden zwei Übergänge dazu

benutzt. bei $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ reichten Spannungen zwischen 270 und 370 V für Verschiebungen von 1,0 bis 1,9 MHz und bei $J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2$ Spannungen zwischen 350 und 600 V für Verschiebungen von 0,4 bis 1,2 MHz. Als Eichsubstanz diente wieder CsF. In der kalten Zelle wurde der Übergang $J, |M| = 3,3 \rightarrow 4,4$ gemessen, wobei Spannungen von 400 bis 700 V Verschiebungen zwischen 0,4 und 1,4 MHz ergaben. Die Einzelmessungen sind in Tab.8 zu finden.

$J, M \rightarrow J', M' $	$ \mu_0 $ (D)	Eichsubstanz
0,0 $\rightarrow$ 1,1	3,62	CsF
	3,58	CsF
	3,63	CsF
1,1 $\rightarrow$ 2,2	3,48	CsF
	3,52	CsF
	3,48	CsF
	3,59	CsF
	3,57	CsF
	3,51	CsF
	3,50	CsF
	3,67	CsF
	3,62	CsF
	3,58	CsF
3,3 $\rightarrow$ 4,4	3,66	-
	3,56	-
	3,65	-
	3,57	-
	3,71	-
	3,61	-
	3,73	-
$ \mu_0 = 3,59(10) \text{ D}$		

Tab.8 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments im Schwingungsgrundzustand des $^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$.

Der von MURTY und CURL²⁸ angegebene Wert für PbS ist $|\mu_0| = 4,02(10) \text{ D}$. Die Diskrepanz ist hier noch größer als bei SnS. Als mögliche Erklärung sind hier die gleichen Gründe wie bei SnS anzuführen.

GeSe

Erste Messungen des reinen Rotationsspektrums von GeSe liegen von HOEFT³² vor. Bei den neuen Messungen wurde das Spektrum bei 400°C mit einer Linienbreite von 150 kHz beobachtet. Erste Versuche zur Dipolmomentmessung ergaben Werte um 1,7 D, wobei ein relativ großer Fehler wegen der kleinen Verschiebungen bei dem zu benutzenden Übergang $J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2$ auftrat. Die heizbare Zelle wurde geringfügig verändert, um bei gleichen Spannungen größere elektrische Felder zu erreichen. Der Abstand der Zellenhälften in Abb.2 wurde von 2,8 cm auf 1,4 cm verringert, die Höhe der Zellenhälften aber bei 4,0 cm belassen. Die Schenkel im U-Profil der Zellenhälften wurden entsprechend verkürzt, um einen Schlitz von etwa 8 mm zu erhalten, durch den die Substanz in die Zelle dampft. Durch das nun günstigere Höhen- zu Seitenverhältnis ist die Homogenität des elektrischen Feldes im Mittenbereich des Rechtecks wesentlich verbessert, was die Verbreiterung der Stark-Übergänge beim Vergrößern der Stark-Spannung reduziert.

In dieser Zelle wurde der Stark-Effekt an den Übergängen $J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2$ und $J, |M| = 1,0 \rightarrow 2,1$ gemessen. Mit Spannungen zwischen 400 und 600 V wurden im ersten Fall Verschiebungen von 0,4 bis 0,9 MHz und im zweiten bei 200 bis 400 V Verschiebungen von 0,4 bis 1,4 MHz erreicht. Als Spannungsquelle wurde sowohl die Rechteckmodulationsamplitude als auch eine unterlegte Gleichspannung benutzt. Dabei wurde nochmals sorgfältig untersucht, ob irgendwelche Aufladungserscheinungen zu erkennen sind. Die Übereinstimmung der Messungen zwischen beiden Verfahren ist ausgezeichnet, wie man an den in Tab.9 aufgeführten Einzelwerten sieht.

Der ungestörte Übergang $J = 1 \rightarrow 2, v = 0$ der isotopen Molekel $^{74}\text{Ge}^{80}\text{Se}$ wurde gegenüber den Messungen von

HOEFT³² neu bestimmt, da dieser Wert in die Rechnung der Energieverschiebung wesentlich eingeht:

$$^{74}\text{Ge}^{80}\text{Se} : J = 1 \rightarrow 2, v = 0 \quad 11535,517(15) \text{ MHz.}$$

Die übrigen notwendigen Rotationskonstanten (vgl. Formel(8)) sind mit genügender Genauigkeit der Arbeit von HOEFT³² zu entnehmen. Für die Eichung der Zelle wurde der Übergang $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$ von $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$ verwendet.

$J, M \rightarrow J' M' $	$ \mu_0 $ (D)	Stark-Feldart
1,1 $\rightarrow$ 2,2	1,635	
	1,648	
	1,642	
	1,655	
	1,645	
	1,652	=
	1,654	=
	1,636	=
	1,651	=
1,0 $\rightarrow$ 2,1	1,640	
	1,660	
	1,637	
	1,642	
	1,662	
	1,658	=

$$|\mu_0| = 1,648(50) \text{ D}$$

Tab.9 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments im Schwingungsgrundzustand von $^{74}\text{Ge}^{80}\text{Se}$.
Eichsubstanz TlF.

Messungen in der kalten Zelle wurden nicht ausgeführt, da der dort zu beobachtende Übergang $J = 4 \rightarrow 5$ bei diesem kleinen Dipolmoment nicht mehr richtig durchmoduliert werden kann bzw. auch eine zu geringe Genauigkeit der Dipolmomentbestimmung liefert (vgl. Teil 3.1).

SnSe 33

Das Rotationsspektrum konnte unter günstigeren Verhältnissen als bei ersten Messungen von HOEFT³⁴ beobachtet werden; bei Temperaturen um 600°C ergaben sich Linienbreiten von 300 kHz (früher bei 650 bis 700°C Linienbreiten von 600 bis 1000 kHz). Die Messungen wurden in der verkleinerten Zelle, wie sie bei GeSe angegeben ist, durchgeführt. Als Rotationsübergang wurde $J = 3 \rightarrow 4$ der Isotopenkombination $^{120}\text{Sn}^{80}\text{Se}$ benutzt, der neu vermessen wurde:

$$^{120}\text{Sn}^{80}\text{Se} : J = 3 \rightarrow 4, v = 0 \quad 15568,130(20) \text{ MHz.}$$

Stark-Messungen an $J, |M| = 3,3 \rightarrow 4,4$ ergaben bei Spannungen zwischen 450 und 800 V Frequenzverschiebungen von 0,6 bis 2,1 MHz. Es wurde mit Gleichfeldern gearbeitet, und die Eichung erfolgte mit CsF. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tab.10 zusammengestellt.

$ \mu_0 \text{ (D)}$	$ \mu_0 \text{ (D)}$
2,82	2,82
2,83	2,84
2,87	2,82
2,79	2,79
2,86	2,80
$ \bar{\mu}_0 = 2,82(9) \text{ D}$	

Tab.10 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments von $^{120}\text{Sn}^{80}\text{Se}$ im Schwingungsgrundzustand am Übergang $J, |M| = 3,3 \rightarrow 4,4$.
Eichsubstanz CsF.

PbSe

Messungen des Rotationsspektrums liegen von HOEFT und MANNS³⁵ vor. Bei den neuen Untersuchungen wurde mit Temperaturen um 620°C gearbeitet; als volle Linienbreite ergab sich dabei 150 kHz. Der Stark-Effekt wurde am Übergang $J = 2 \rightarrow 3$ in der heizbaren Zelle (Abb.2) beobachtet. Für den ungestörten Übergang wurde ermittelt:

$$^{208}\text{Pb}^{80}\text{Se} : J = 2 \rightarrow 3, v = 0 \quad 9089,918(15) \text{ MHz.}$$

Die verkleinerte Zelle konnte nicht verwendet werden, da deren Grenzfrequenz bei 10,7 GHz liegt. Gleichspannungen von 450 bis 700 V ergaben an der Komponente $J, |M| = 2, 2 \rightarrow 3, 3$ Verschiebungen zwischen 0,8 und 2,2 MHz. Als Eichsubstanz diente wieder CsF. Die zur Berechnung von μ_0 benötigten Rotationskonstanten wurden der Arbeit von HOEFT und MANNS³⁵ entnommen. Die Ergebnisse der Dipolmomentbestimmungen finden sich in Tab.11.

$ \mu_0 \text{ (D)}$	$ \mu_0 \text{ (D)}$
3,37	3,31
3,20	3,29
3,22	3,29
3,29	3,31
3,29	3,25
3,30	3,25
3,27	3,29
3,31	3,34
$ \mu_0 = 3,29(9) \text{ D}$	

Tab.11 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments von $^{208}\text{Pb}^{80}\text{Se}$ im Schwingungsgrundzustand am Übergang $J, |M| = 2, 2 \rightarrow 3, 3$. Eichsubstanz CsF.

SnTe 33

Die Dipolmomentmessungen wurden am Übergang $J = 3 \rightarrow 4$ der häufigsten Isotopenkombination $^{120}\text{Sn}^{130}\text{Te}$ durchgeführt. Da die vorhandene Modulationsspannung nicht zum Durchmodulieren der Absorptionslinie ausreichte, wurde die Übergangsfrequenz zur Vermeidung systematischer Fehler aus Rotationskonstanten, die einer Arbeit über SnTe von HOEFT und TIEMANN³⁶ entnommen sind, berechnet:

$$^{120}\text{Sn}^{130}\text{Te} : J = 3 \rightarrow 4, v = 0 \quad 10176,460(15) \text{ MHz.}$$

Die Messungen wurden bei 650°C in der heizbaren Absorptionszelle am Stark-Übergang $J, |M| = 3,3 \rightarrow 4,4$ vorgenommen, wobei Spannungen von 800 bis 950 V Verschiebungen zwischen 0,5 und 0,7 MHz ergaben. Den Gleichfeldern wurde das Modulationsfeld überlagert, das hier aufgrund des quadratischen Effektes den Stark-Übergang genügend durchmodulierte. Die Stark-Linien hatten eine Breite von 250 kHz. CsF wurde als Eichsubstanz herangezogen. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tab.12 zusammengestellt.

$ \mu_0 \text{ (D)}$	$ \mu_0 \text{ (D)}$
2,15	2,15
2,18	2,21
2,21	2,18
2,22	
$ \bar{\mu}_0 = 2,19(9) \text{ D}$	

Tab.12 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments von $^{120}\text{Sn}^{130}\text{Te}$ im Schwingungsgrundzustand am Übergang $J, |M| = 3,3 \rightarrow 4,4$. Eichsubstanz CsF.

PbTe

Das reine Rotationsspektrum wurde von TIEMANN, HOEFT und SCHENK³⁷ gemessen. Wie schon bei SnTe wurde der für die Dipolmomentmessungen benötigte ungestörte Übergang aus den Ergebnissen in ³⁷ berechnet:

$$^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te} : J = 4 \rightarrow 5, v = 0 \quad 9375,672(20) \text{ MHz.}$$

Die Messungen des Stark-Effekts wurden bei 650°C in der heizbaren Zelle durchgeführt. Die Beobachtung von $J, |M| = 4,4 \rightarrow 5,5$ lieferte bei Spannungen zwischen 700 und 1000 V Verschiebungen von 0,45 bis 0,82 MHz. Dabei ergaben sich Linienbreiten von etwa 200 kHz. Als Eichsubstanz wurde wieder CsF benutzt. Sonst zeigten die Messungen gegenüber denen an SnTe keine Besonderheiten. Die Ergebnisse der einzelnen Meßreihen finden sich in Tab.13.

$ \mu_0 \text{ (D)}$	$ \mu_0 \text{ (D)}$
2,72	2,78
2,74	2,70
2,74	2,63
2,68	2,79
2,76	2,74
2,77	2,76
$ \bar{\mu}_0 = 2,73(10) \text{ D}$	

Tab.13 Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments von $^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te}$ im Schwingungsgrundzustand am Übergang $J, |M| = 4,4 \rightarrow 5,5$. Eichsubstanz CsF.

4.2 Dipolmoment in unangeregten Schwingungszuständen

wie schon in Teil 2 ausgeführt wurde, ist das elektrische Dipolmoment eines zweiatomigen Moleküls vom Schwingungszustand des Kerngerüstes abhängig. Die Kenntnis der Variation des Dipolmoments mit dem Schwingungszustand kann weitere Aufschlüsse über die Elektronenstruktur der Bindung im Molekül liefern, da durch die anharmonische Schwingung bei Erhöhung der Schwingungsquantenzahl der mittlere Kernaustand vergrößert wird. Damit erhält man einen Einblick in das Verhalten der Bindung beim Aufweiten des Bindungsabstandes.

Wie es bei der Entwicklung der Rotationskonstanten ⁸ nach Schwingungszuständen v üblich ist, wird auch für das elektrische Dipolmoment eine Darstellung in $(v+1/2)$ gewählt:

$$\mu_v = \mu_e + \mu_1 (v + \frac{1}{2}) + \dots \quad (11)$$

Im allgemeinen ist die Dipolmomentfunktion nur bis zum linearen Glied in v meßbar.

Es wird unten eine Zusammenfassung aller bisherigen Ergebnisse zur Schwingungsabhängigkeit des Dipolmoments der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen gegeben.

CO

Hier liegen keine Messungen des Dipolmoments in angeregten Schwingungszuständen durch den Stark-Effekt vor. Beobachtet man Rotations-Schwingungs-Spektren, so geht in die Intensität dieser Absorptionslinien unmittelbar die Variation von μ mit dem Kernabstand ein und nicht das permanente Dipolmoment wie bei reinen Rotationspektren. Vergleicht man also Intensitäten der einzelnen Schwingungsübergänge und hier besonders solche, die erst

durch die Anharmonizität der Schwingung erlaubt sind (Auswahlregel $\Delta v > 1$), so kann man daraus die Schwingungsabhängigkeit des Dipolmoments extrapolieren. Rechnungen dieser Art sind an CO von YOUNG und EACHUS³⁸ ausgeführt worden. Die von ihnen angegebene Funktion von μ im Kernabstand r wird durch Kenntnis der Werte μ_{01} und μ_{11} für CO aus einer Arbeit von GILLIAM³⁹ et al. auf eine Abhängigkeit in v umgerechnet. Man erhält

$$\mu_v = [-0,120 + 0,016(v+1/2)] \text{ D} \quad \text{oder} \quad \mu_I = +0,016 \text{ D.}$$

Ein Fehler für μ_I ist aus der Arbeit³⁸ nicht zu entnehmen; er wird geschätzt zu etwa $\pm 0,001 \text{ D.}$

SiO und GeO

Hier liegen Messungen des Dipolmoments in verschiedenen Schwingungszuständen mit der elektrischen Molekülstrahlresonanzmethode von MUENTER²¹ et al. vor. Sie erhielten:

²⁸ Si ¹⁶ O	⁷⁴ Ge ¹⁶ O
$ \mu_{01} = 3,09818 \text{ D}$	$ \mu_{01} = 3,28238 \text{ D}$
$ \mu_{11} = 3,11778 \text{ D}$	$ \mu_{11} = 3,30323 \text{ D}$
$ \mu_{21} = 3,13722 \text{ D}$	$ \mu_{21} = 3,32393 \text{ D}$
$ \mu_{31} = 3,15737 \text{ D}$	

Den relativen Fehler der Messungen untereinander geben sie zu $1 \cdot 10^{-5}$ an. Daraus gewinnt man als Dipolmomentfunktion, wenn man nur das lineare Glied berücksichtigt:

$$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}: |\mu_v| = [3,08831 + 0,01973(v+1/2)] \text{ D} \quad \text{oder} \\ \mu_I = \pm 0,01973 \text{ D}$$

$$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}: |\mu_v| = [3,27200 + 0,02077(v+1/2)] \text{ D} \quad \text{oder} \\ \mu_I = \pm 0,02077 \text{ D.}$$

Das Vorzeichen von μ_I ist dem von μ_v gleich.

CS

WINNEWISER und COOK²⁵ haben neben $|\mu_0|$ auch $|\mu_1|$ durch Messungen des Stark-Effekts am Rotationsübergang $J = 0 \rightarrow 1$ bestimmt. Sie erhielten für $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$:

$$\begin{aligned} |\mu_0| &= 1,958(5) \text{ D} \\ |\mu_1| &= 1,936(10) \text{ D} \end{aligned}$$

Trotz der in Teil 4.1 geäußerten Bedenken gegen die angegebene Absolutgenauigkeit schätzen wir die relative Genauigkeit der beiden Werte untereinander zu $\pm 0,005$ D. Man erhält daraus als Dipolmomentfunktion:

$$\begin{aligned} ^{12}\text{C}^{32}\text{S}: |\mu_v| &= [1,969 - 0,022(v+1/2)] \text{ D} \quad \text{oder} \\ \mu_I &= \pm 0,022(7) \text{ D}. \end{aligned}$$

Das Vorzeichen von μ_I ist hier also entgegengesetzt zu dem von μ_e .

SnS

Die Messungen für SnS wurden in der verkleinerten heizbaren Zelle (vgl. bei GeSe) durchgeführt. Das Ziel dieser Untersuchungen war zunächst nur, einen Anhalt dafür zu bekommen, ob die Messung solch kleiner Effekte in einer heizbaren Zelle möglich wäre. Bisher wurden die Dipolmomente auf etwa 3% bestimmt. μ_I ist aber nur in der Größenordnung von 1% gegenüber μ_0 zu erwarten. Die Relativgenauigkeit müßte dazu also wesentlich besser sein.

Bei den Messungen kann hier eine Eichsubstanz fortgelassen werden. Die Geometrie wurde besonders stabilisiert, indem in der Mitte des heißen Bereichs ein Abstandsstück aus Quarz eingeführt wurde. Isolationschwierigkeiten traten dadurch nicht auf. Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur, 650°C , durchgeführt, und für

das Stark-Feld wurde während der ganzen Meßreihe die gut stabilisierte Gleichspannung nicht verändert.

Die Energieverschiebung $\Delta\nu$ eines Stark-Überganges hat nach Gl.(8) als Funktion von ν die Form

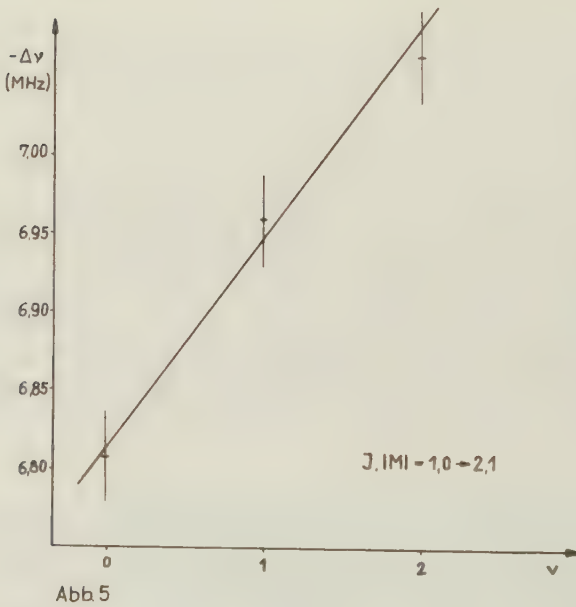
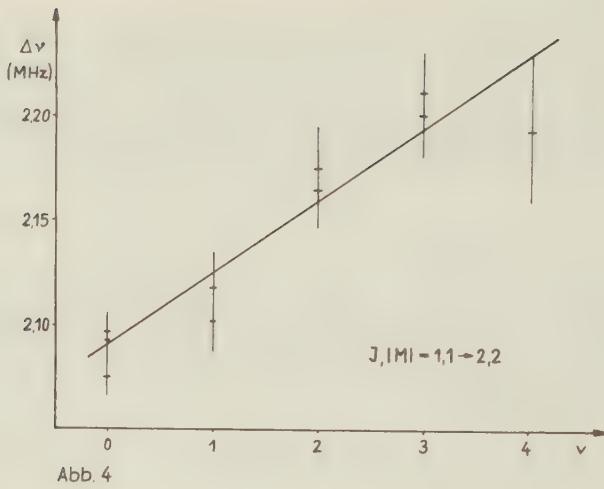
$$\Delta\nu = K \frac{(\mu_0 + \mu_1 (\nu + \frac{1}{2}) + \dots)^2}{\sum_l Y_{l1} (\nu + \frac{1}{2})^l} \quad , \quad (12)$$

wobei K eine entsprechend (8) zu berechnende Konstante ist. Gl.(12) wird nach ν entwickelt, wobei für Genauigkeiten bis zu 0,1% bereits nach dem linearen Glied abgebrochen werden kann:

$$\Delta\nu \approx K \frac{\mu_0^2}{Y_{01} + \frac{1}{2} Y_{11}} + K \frac{\mu_0^2}{Y_{01} + \frac{1}{2} Y_{11}} \left(2 \frac{\mu_1}{\mu_0} - \frac{Y_{11}}{Y_{01} + \frac{1}{2} Y_{11}} \right) \nu \quad (13)$$

Am Übergang $J, |M| = 1, 1 \rightarrow 2, 2$ wurde der Stark-Effekt in den Schwingungszuständen von $\nu = 0$ bis $\nu = 4$ und unter den gleichen Bedingungen wieder von $\nu = 4$ bis $\nu = 0$ in zeitlicher Reihenfolge beobachtet, um Aufladungseffekte und Änderungen in der Zellengeometrie unmittelbar erkennen zu können. In Abb.4 ist die gemessene Aufspaltung in Abhängigkeit vom Schwingungszustand dargestellt, dabei sind für jeden Schwingungszustand ν (bis auf $\nu = 4$) zwei Punkte wegen des oben geschilderten Meßvorganges eingetragen. Die Übereinstimmung ist befriedigend, da die Linienbreite 250 kHz betrug. Es ergibt sich der zu erwartende lineare Verlauf in ν .

Eine entsprechende Meßreihe wurde am Übergang $J, |M| = 1, 0 \rightarrow 2, 1$ in den Schwingungszuständen $\nu = 0$ bis $\nu = 2$ durchgeführt. Man beobachtet bei diesem Übergang eine wesentlich größere Aufspaltung gegenüber $J, |M| = 1, 1 \rightarrow 2, 2$ bei gleichen Feldern, dagegen ist die Intensität aber um einen Faktor 2 kleiner. Deswegen



Stark-Effekt von $^{120}\text{Sn}^{32}\text{S}$ in Abhängigkeit vom Schwingungszustand ν bei konstantem elektrischem Feld

konnte hier auch nicht mehr der Stark-Effekt bei $v = 3$ und 4 gemessen werden. Die Linienbreite betrug in diesem Fall 350 kHz. Eine Darstellung der Ergebnisse ist in Abb.5 zu finden.

Die Ausgleichsrechnung liefert für die Schwingungszahnhängigkeit

$$\text{bei } J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2 \quad \mu_I = \pm 0,020(5) \text{ D}$$

$$\text{bei } J, |M| = 1,0 \rightarrow 2,1 \quad \mu_I = \pm 0,024(5) \text{ D}$$

$$\text{Mittelwert: } \mu_I = \pm 0,022(5) \text{ D.}$$

Damit ist gleichzeitig nachgewiesen, daß selbst in einer reinen Zelle noch solche Messungen möglich sind.

5. Hyperfeinstruktur im Rotationsspektrum der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen

5.1 Zur Theorie

Eine ausführliche Darstellung zur Hyperfeinstruktur der Rotationsspektren zweiatomiger Molekeln findet man in ⁸. Es soll hier nur eine kurze Zusammenstellung gegeben werden.

Hat ein Kern einen Kernspin $I \geq 1/2$, so tritt magnetische Hyperfeinstruktur auf. Durch die Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments des Kerns mit dem Magnetfeld, das durch die übrigen Teilchen des Systems erzeugt wird, tritt eine Kopplung zwischen Kernspin $\vec{I}$ und Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ aus Elektronenhülle und Rotation zu einem Drehimpuls $\vec{F}$ auf. Bei den hier vorliegenden (IV/VI)-Verbindungen ist diese Wechselwirkung wegen des $^1\Sigma$ -Grundzustandes klein, so daß sie im allgemeinen im Rotationsspektrum nicht zu beobachten ist. Ihre Energie läßt

sich schreiben als

$$E_{\text{magn}} = 1/2 C_I [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad (14)$$

mit $F = (I+J), (I+J-1), \dots, |I-J|$ und C_I magnetische Kopplungskonstante.

Liegt ein Kern mit Spin $I \geq 1$ vor, so hat dieser ein elektrisches Quadrupolmoment Q , das eine Quadrupolhyperfeinstruktur hervorruft. Die Molekel besitzt eine zusätzliche Wechselwirkungsenergie E_Q , die wieder I und J zu F verknüpft und deren Kopplungskonstante proportional zu Q und dem Gradienten des elektrischen Feldes q am Kernort in Richtung der Kernverbindungsline ist. E_Q ergibt sich in erster Näherung zu:

$$E_Q = -eqQ \cdot f(I, J, F) \quad (15)$$

e ist die Ladung des Protons und $f(I, J, F)$ die CASIMIR-Funktion, die in ⁸ tabelliert ist. Der Operator zu E_Q ist nicht diagonal in J , so daß die erste Näherung nur gilt, so lange eqQ hinreichend klein gegenüber der Rotationskonstanten Y_{01} ⁸ ist. Ausdrücke für die zweite Näherung findet man in ⁸.

Bei vorliegender Quadrupolhyperfeinstruktur liefert E_{magn} eine zusätzliche Energieverschiebung, die leichter zu messen ist als eine alleinige Aufspaltung durch E_{magn} . Deswegen gelingt in diesen Fällen manchmal auch eine Bestimmung von C_I .

Die Größe eqQ liefert bei Kenntnis des Kernquadrupolmoments Q eine weitere wichtige Information über die Elektronenhülle, den Feldgradienten am Kernort.

5.2. Messungen der Hyperfeinstruktur

Quadrupolhyperfeinstruktur ist in der Gruppe der (IV/VI)-Verbindungen sehr selten, da es nur 3 Kerne gibt, deren Kernspin $I \geq 1$ ist, nämlich ^{17}O ($I = 5/2$), ^{33}S ($I = 3/2$) und ^{73}Ge ($I = 9/2$). Dabei fällt ^{17}O wegen seiner zu geringen relativen Häufigkeit (0,037%) aus; mit einem Isotop angereicherte Substanzen stehen nicht zur Verfügung. ^{33}S mit einer Häufigkeit von 0,75% ergibt Intensitäten der Absorptionslinien, die gerade an der Grenze der Empfindlichkeit des Spektrometers liegen. Dabei ist zu bemerken, daß erst durch die günstigere Zellenkonstruktion nach Abb.2 die Empfindlichkeit um etwa einen Faktor 5 gesteigert wurde gegenüber den sonst benutzten Zellen. ^{73}Ge hat eine relative Häufigkeit von 7,67%, so daß bei diesem die Messung der Hyperfeinstruktur leichter ist.

5.2.1 Messungen an ^{33}S

Die Messungen an $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ wurden von MOCKLER und BIRD⁴⁰ in einem konventionellen Stark-Effekt-Spektrometer mit kalter Zelle durchgeführt. Sie erhielten als Kopplungskonstante im Schwingungsgrundzustand:

$$^{12}\text{C}^{33}\text{S} : e q_Q = 12,835(26) \text{ MHz}$$

$$C_I = 0,019(15) \text{ MHz.}$$

Messungen an $^{28}\text{Si}^{33}\text{S}$, $^{74}\text{Ge}^{33}\text{S}$ und $^{120}\text{Sn}^{33}\text{S}$ wurden in der heizbaren Zelle (Abb.2) ausgeführt. bei SiS und GeS konnte der Übergang $J = 0 \rightarrow 1$ im Schwingungsgrundzustand beobachtet werden. Bei SiS wurden alle drei möglichen Hyperfeinübergänge gemessen, im Fall von GeS nur die beiden intensivsten Linien. Das Signal-Rausch-Verhältnis lag bei diesen Messungen bei 3:1 bis 2:1, die Linienbreite wurde zu 200 kHz abgeschätzt.

Für die Messungen an $^{120}\text{Sn}^{33}\text{S}$ kam nur der Übergang $J = 1 \rightarrow 2$ in Betracht, da die Zelle im Frequenzbereich von 8 GHz, wo $J = 0 \rightarrow 1$ läge, zu unempfindlich ist. Der intensivste Übergang bei $J = 1 \rightarrow 2$ ist entartet in $F = 5/2 \rightarrow 7/2$ und $3/2 \rightarrow 5/2$ und zeigt leider auch nur die kleinste Energieverschiebung. Andere Übergänge waren aus Intensitätsgründen nicht zu messen. Die gemessenen Linienfrequenzen sind in Tab.14 wiedergegeben.

Molekel	v	$J \rightarrow J+1$	$F \rightarrow F'$	ν (MHz)
$^{28}\text{Si}^{33}\text{S}$	0	$0 \rightarrow 1$	$3/2 \rightarrow 3/2$	17900,584(30)
			$3/2 \rightarrow 5/2$	17897,874(30)
			$3/2 \rightarrow 1/2$	17895,673(50)
$^{74}\text{Ge}^{33}\text{S}$	0	$0 \rightarrow 1$	$3/2 \rightarrow 3/2$	10929,097(60)
			$3/2 \rightarrow 5/2$	10927,356(40)
$^{120}\text{Sn}^{33}\text{S}$	0	$1 \rightarrow 2$	$5/2 \rightarrow 7/2$	15989,887(50)
			$3/2 \rightarrow 5/2$	

Tab.14 Linienfrequenzen

Für die Auswertung wird die Übergangsfrequenz für den Fall, daß keine Hyperfeinstruktur vorhanden wäre, aus dem Rotationsspektrum der übrigen Isotopenkombinationen berechnet und dieser Wert als weiterer Meßpunkt mit herangezogen. Ohne ein solches Vorgehen wäre eine Auswertung bei $^{120}\text{Sn}^{33}\text{S}$ gar nicht möglich. Die so erhaltenen Kopplungskonstanten sind in Tab.15 aufgeführt; dabei ist der Wert für $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ zur Übersicht hinzugefügt.

Molekel	eq_Q (MHz)
$^{12}C^{33}S$	12,835(27)
$^{28}Si^{33}S$	10,90(20)
$^{74}Ge^{33}S$	6,96(30)
$^{120}Sn^{33}S$	4,8(24)

Tab.15 Quadrupolkopplungskonstanten für ^{33}S im Schwingungsgrundzustand bei verschiedenen (IV/VI)-Verbindungen.

Nur bei $^{28}Si^{33}S$ wurde eine Auswertung nach der magnetischen Kopplungskonstanten C_I für ^{33}S versucht. Man erhält $C_I = +6 \pm 10$ kHz; das positive Vorzeichen wie bei $^{12}C^{33}S$ deutet sich an.

Messungen an $Pb^{33}S$ wurden nicht vorgenommen, da die Verhältnisse ähnlich ungünstig wie bei $Sn^{33}S$ liegen, nur daß der Wert für eq_Q noch kleiner zu erwarten ist und damit wohl nicht mehr außerhalb des anzusetzenden Fehlers liegen würde.

5.2.2 Messungen an ^{73}Ge

Hier liegen bereits Messungen an GeO , GeS und $GeSe$ von TÖRRING²² bzw. HOEFT^{29,32} vor. Aufgrund der verbesserten Empfindlichkeit des Spektrometers und der verringerten Linienbreite konnten die Messungen an GeS und $GeSe$ wesentlich verbessert werden. Die Linienfrequenzen sind in Tab.16 angegeben.

Molekel	v	J → J+1	F → F'	ν (MHz)
$^{73}\text{Ge}^{32}\text{S}$	0	0 → 1	9/2 → 9/2	11234,855(15)
			9/2 → 11/2	11200,410(15)
			9/2 → 7/2	11192,630(15)
	1	0 → 1	9/2 → 9/2	11189,530(20)
			9/2 → 11/2	11155,283(15)
			9/2 → 7/2	11147,535(20)
	0	1 → 2	7/2 → 9/2	22452,419(15)
			11/2 → 9/2	22444,608(15)
			11/2 → 11/2	
			7/2 → 7/2	22435,668(15)
			11/2 → 13/2	22415,515(15)
			7/2 → 5/2	22412,189(15)
			9/2 → 9/2	22410,164(15)
			9/2 → 11/2	
			9/2 → 7/2	22393,413(15)
	1	1 → 2	7/2 → 9/2	22361,845(45)
			7/2 → 7/2	22345,135(30)
			11/2 → 13/2	22325,136(15)
			7/2 → 5/2	22321,840(30)
			9/2 → 9/2	22319,830(15)
			9/2 → 11/2	
			9/2 → 7/2	22303,165(45)
$^{73}\text{Ge}^{80}\text{Se}$	0	1 → 2	11/2 → 9/2	11640,400(30)
			11/2 → 11/2	
			7/2 → 7/2	11632,195(30)
			11/2 → 13/2	11613,770(20)
			7/2 → 5/2	11610,635(25)
			9/2 → 11/2	11608,865(25)
			9/2 → 9/2	
			9/2 → 7/2	11593,458(50)

Tab.16 Linienfrequenzen von $^{73}\text{Ge}^{32}\text{S}$ und $^{73}\text{Ge}^{80}\text{Se}$.

Die Auswertung wurde in der gleichen Weise wie in Teil 5.2.1 durchgeführt, nur mußte in diesem Falle die zweite Näherung mit herangezogen werden. Bei GeS wurde auch die magnetische Kopplungskonstante in die Rechnung mit eingesetzt. Außerdem konnte der erste angeregte Schwingungszustand gemessen werden, woraus man die Schwingungsabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten erhält. Die aus den Übergangsfrequenzen errechneten Werte sind in Tab.17 aufgeführt.

	eq_0Q (MHz)	eq_1Q (MHz)	C_I (kHz)	
$^{73}\text{Ge}^{16}\text{O}$	208,33(19)	---	-10(5)	(aus ²²)
$^{73}\text{Ge}^{32}\text{S}$	187,76(12)	186,72(19)	-0,8(6)	
$^{73}\text{Ge}^{80}\text{Se}$	172,40(25)	---	---	

Tab.17 Hyperfeinkopplungskonstanten an ^{73}Ge .

6. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen des elektrischen Dipolmoments im Schwingungsgrundzustand sind in Tab.18 zusammengefaßt. Dabei ist jeweils die häufigste Isotopenkombination angegeben.

Auffällig ist die zusammenhängende Lücke in dieser Tabelle. Bei SiSe und GeTe sind die reinen Rotationspektren von HOEFT⁴¹ bzw. HOEFT und NOLTING⁴² gemessen worden. Dabei wurde aber eine heizbare Zelle, die völlig mit Quarz ausgekleidet war, verwendet. Versuche in der heizbaren Zelle nach Abb.2, die nur Metallwände besitzt, schlugen fehl. Der Grund wird in zu großer Instabilität der Molekel in einer heißen Metallzelle zu suchen sein. Experimente in einer Rechteckzelle mit Quarzeinsatz, in den die Substanz hineindampfte, gaben keine vernünftigen

Resultate. Durch Aufladung an den Quarzwänden wurde der Stark-Effekt völlig unkontrollierbar. Bei CSe und SiTe liegen bisher nur bandenspektroskopische Beobachtungen vor. Dagegen konnte die Existenz von CTe überhaupt noch nicht nachgewiesen werden.

$\mu_o(D)$	^{12}C	^{28}Si	^{74}Ge	^{120}Sn	^{208}Pb
^{16}O	-0,112(5)	3,09818(30)	3,28238(30)	4,32(10)	4,64(30)
^{32}S	-1,958(5)	1,73(6)	2,00(6)	3,18(10)	3,59(10)
^{80}Se			1,648(50)	2,82(9)	3,29(9)
^{130}Te				2,19(9)	2,73(9)

Tab.18 Elektrische Dipolmomente der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen im Schwingungsgrundzustand.

In die Definition des elektrischen Dipolmoments geht unmittelbar eine Länge ein. Die charakteristische Länge in einem zweiatomigen Molekül ist der Gleichgewichtskernabstand r_e , so daß eine Darstellung von μ_o in Abhängigkeit von r_e gerechtfertigt erscheint, um daraus vielleicht ein qualitatives Bild über den Gang der Dipolmomente in dieser Verbindungsklasse zu erhalten. Die Gleichgewichtsabstände der Kerne werden den bei den einzelnen Molekeln zitierten Arbeiten entnommen. Abb.6 zeigt die Darstellung.

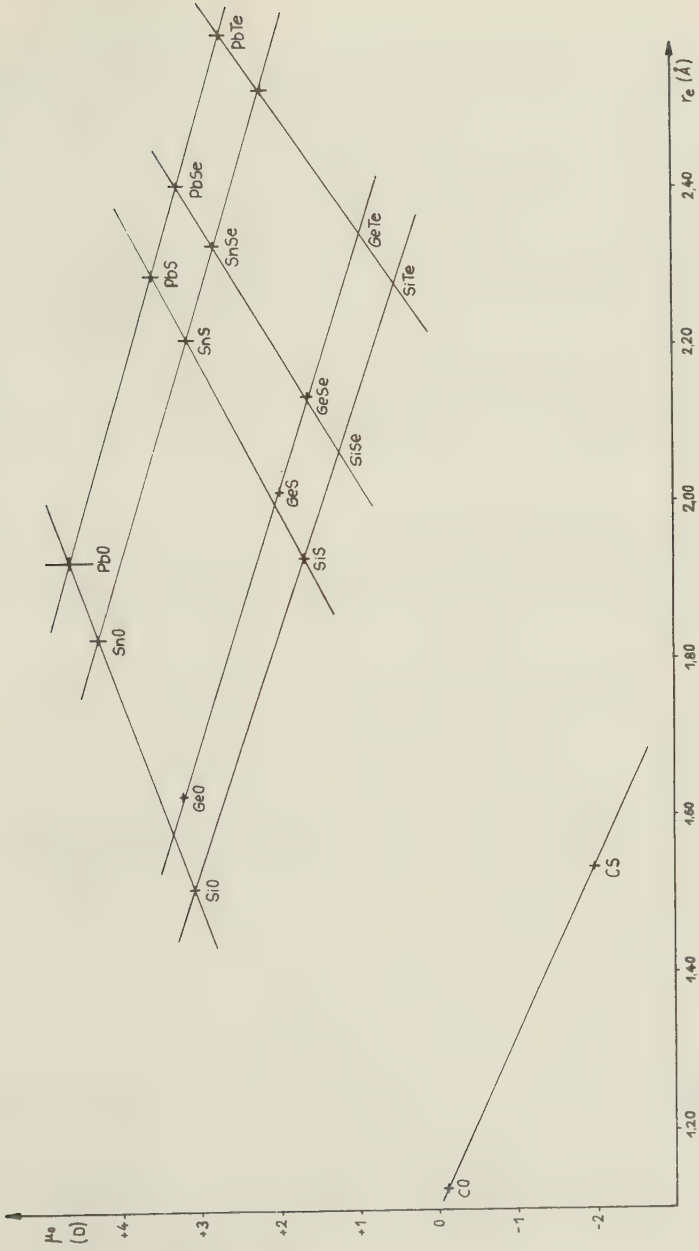


Abb 6 Systematik des elektrischen Dipolmomentes μ_0 in Abhängigkeit des Kernabstandes r_e

Dabei ist jedem Dipolmoment ein Vorzeichen so zugeordnet worden (positiv, wenn $^{+}(IV/VI)^{-}$), daß sich eine möglichst einfache Struktur im Diagramm ergab. CO hat nach dem Experiment ein negatives Dipolmoment, für CS wird ein negatives und für alle übrigen ein positives μ_0 angenommen. Ein entsprechendes Diagramm hätte sich auch ergeben, wenn man μ_0 von CS positiv und die übrigen negativ angenommen hätte. Aber es sprechen chemische Argumente (z.B. Elektronegativität, siehe PAULING⁴³) dafür, dem ersten Fall den Vorzug zu geben. Eine weitere Stütze sind die Ergebnisse einer ab initio-Rechnung von RICHARDS⁴⁴ an CS. Er erhielt für das Dipolmoment $\mu_0 = -1,6$ D.

Bemerkenswert ist, daß das Diagramm, läßt man die Kohlenstoffverbindungen außer acht, aus zwei Geradenscharen besteht, die ihrerseits fast aus Parallelen gebildet sind. Die Germaniumverbindungen fallen systematisch leicht heraus. Bei GeSe ist die Abweichung schon fast aufgehoben. Zusätzlich entstehen drei Schnittpunkte, denen die Moleküle SiSe, GeTe und SiTe zuzuordnen sind. Vergleicht man die so ermittelten Kernabstände mit den gemessenen bzw. bei SiTe mit den aus kovalenten Bindungsradien⁴³ extrapolierten, so erhält man eine Übereinstimmung besser als 1%. Dies legt nahe, entsprechende Vorhersagen für das Dipolmoment dieser Verbindungen zu machen:

$$\text{SiSe: } \mu_0 = 1,2 \text{ D,}$$

$$\text{GeTe: } \mu_0 = 1,0 \text{ D,}$$

$$\text{SiTe: } \mu_0 = 0,6 \text{ D.}$$

Ebenso kann man abschätzen, daß CSe und CTe Dipolmomente von -3 D bzw. -4 D haben sollten.

Stellt man ein gleiches Diagramm für die Alkalihalogenide her, so findet man kein analoges lineares Verhalten..

Einige Verbindungskurven durchlaufen dort sogar Maxima. Dies läßt den großen Unterschied im Bindungstyp zwischen (I/VII)- und (IV/VI)-Molekeln erkennen. Eine weitere wesentliche Differenz ist, daß in der Reihe der Alkalihalogenide alle Dipolmomente gleiches Vorzeichen besitzen, während in der Reihe der (IV/VI)-Verbindungen sich aus dem Diagramm ein Vorzeichenwechsel zwanglos ergibt. Die so erhaltenen Vorzeichen von μ_0 sind in Tab.18 eingetragen.

Nimmt man die in Abb.6 benutzten Vorzeichen als gegeben, so liegen auch die Vorzeichen von μ_I (Variation des Dipolmoments pro Schwingungszustand) fest, wie sie Tab.19 zeigt.

Molekel	μ_I (D)
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	+0,016(1)
$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$	+0,01973(10)
$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$	+0,02077(10)
$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	+0,022(7)
$^{120}\text{Sn}^{32}\text{S}$	+0,022(5)

Tab.19 Schwingungsanhängigkeit des Dipolmoments.

Damit ergibt sich, daß μ_I in allen gemessenen Fällen positiv und praktisch gleich ist. Auch dies zeigt einen charakteristischen Unterschied zu den Alkalihalogeniden. Im ionischen Modell folgt nämlich, daß μ_I und μ_0 das gleiche Vorzeichen haben sollten.

Wegen der kleinen Variation von μ_I innerhalb der (IV/VI)-Verbindungen kann man zu dem Schluß kommen, daß sich die Elektronenhülle beim Anregen von Schwingungszuständen in sehr ähnlicher Weise bei jeder dieser Molekeln verändert.

In der Literatur (z.B. ²⁵ und ⁴³) wird eine Überlagerung der drei Bindungszustände



für die vorliegende Molekelklasse diskutiert. μ_I könnte dann interpretiert werden, als vergrößere sich der Beitrag von Struktur a und/oder b bei Anregung von Schwingungszuständen. Dies stimmt auch noch damit überein, daß a und b größere Bindungsabstände liefern, wie es sich auch bei Erhöhung der Schwingungsquantenzahl ergibt.

Die Deutung der Hyperfeinstruktur-kopplungskonstanten eqq in diesem Bindungsmodell ist ohne zusätzliche weitreichende Annahme nicht möglich. Auch die stark vereinfachende Vorstellung von TOWNES⁸, daß der Gradient q des elektrischen Feldes am Kernort im wesentlichen durch die p-Valenzelektronen bestimmt wird, führt nur zur Annahme stark hybridisierter Valenzorbitale am Atom der VI. Gruppe.

Liegt eine große Hybridisierung der Valenzorbitale vor, so kann das Dipolmoment als Summe von drei Beiträgen aufgefaßt werden. Zwei sind ionischer Art entgegengesetzten Vorzeichens aus den Strukturen a und c; der dritte rührt von der Hybridisierung, die eine Verschiebung des Ladungsschwerpunktes der Elektronenhülle aus dem Schwerpunkt der positiven Ladung im Kern für jedes einzelne Atom bewirkt. Grobe Abschätzungen für dieses Moment liefern Werte von einigen Debye, so daß dieser Beitrag neben denen von a und c eine wesentliche Rolle spielen kann. Solche Effekte konnten bei den Alkalihalogeniden im klassischen Modell durch Polarisierung der Elektronenhülle berücksichtigt werden, da durch diese nur kleine Beiträge entstanden. Dies erkennt man auch an den relativ kleinen Quadrupolkopplungskonstanten bei den Alkalihalogeniden.

Literaturverzeichnis

- 1 A. HONIG, M. MANDEL, M.L.STITCH u. C.H. TOWNES,
Phys.Rev. 93, 953A (1954) und 96, 629 (1954),
vgl. auch LANDOLT-BÖRNSTEIN, Neue Serie, II, 4,
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
(1967)
- 2 Zusammenstellung von P. KUSCH u. V.W. HUGHES,
"Atomic and Molecular Beam Spectroscopy"
in Handbuch der Physik, herausgeg. von
S. FLÜGGE, 37/1, Springer-Verlag Berlin (1959)
- 3 A.J. HEBERT, F.J. LOVAS, C.A. MELENDRES,
C.D. HOLLOWELL, T.L. STORY Jr. u. K. STREET Jr.,
J.Chem.Phys. 48, 2824 (1968)
- 4a E.S. RITTNER, J.Chem.Phys. 19, 1030 (1951)
- 4b P. DELEYE, Polar Molecules, Dover Publications, Inc.
New York (1945)
- 5 C.D. HOLLOWELL, The Molecular-Beam Electric-
Resonance Spectra of LiF, NaF, and KCl,
Ph.D.Thesis, University of California,
UCRL - 17019 (1966)
- 6 F.J. LOVAS, Radio Frequency Stark Spectra of
RbF, RbCl, CsF, CsCl, and NaJ,
Ph.D.Thesis, University of California,
UCRL - 17909 (1967)
- 7 M. BORN, J.R. OPPENHEIMER, Ann.Phys. 84, 457 (1927)
- 8 C.H. TOWNES u. A.L. SCHAWLOW, Microwave Spectro-
scopy, Mc Graw-Hill Book Co., Inc.
New York (1955)
- 9 H.G. FITZKY, Z.Angew.Phys. 10, 297 u. 489 (1958)
- 10 T. TÖRRING, Z.Naturforsch. 19a, 1426 (1964)
- 11 J. HOEFT, F.J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER u.
T. TÖRRING, Z.Naturforsch. 24a, 1217 (1969)
- 12 D.R. LIDE Jr., Rev.Sci.Instr. 35, 1226 (1964)
- 13 R.v. LOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z.Phys. 179, 285
(1964)
- 14 T.C. ENGLISH u. J.C. ZORN, J.Chem.Phys. 47, 3896
(1967)

- 15 E.R. COHEN u. J.W.M. DUMOND, Rev.Mod.Phys. 37, 537 (1965)
- 16 J.H.E. MATTAUCH, W. THIELE u. A.H. WAPSTRA, Nucl.Phys. 67, 1 (1965)
- 17 C.A. LURRUS, J.Chem.Phys. 28, 427 (1958)
- 18 B.N. BHATTACHARYA u. W. GORDY, Phys.Rev. 119, 144 (1960)
- 19a B. ROSENBLUM, A.H. NETHERCOT Jr. u. C.H. TOWNES, Phys.Rev. 109, 400 (1958)
- 19b I. OZIER, P. YI, A. KHOSLA u. N.F. RAMSEY, J.Chem.Phys. 46, 1530 (1967)
- 20 T. TÖRRING, Z.Naturforsch. 23a, 777 (1968)
- 21 J.S. MUENTER, private Mitteilung -
J.W. RAYMONDA, J.S. MUENTER u. W. KLEMPERER, J.Chem.Phys. im Druck
- 22 T. TÖRRING, Z.Naturforsch. 21a, 287 (1966)
- 23 J. HOEFT, F.J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER u. T. TÖRRING, Z.Naturforsch. 24a, 1222 (1969)
- 24 T. TÖRRING, Z.Naturforsch. 22a, 1234 (1967)
- 25 G. WINNEWISSER u. R.L. COOK, J.Mol.Spectr. 28, 266 (1968)
- 26 J. HOEFT, F.J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z.Naturforsch. 24a, 1422 (1969)
- 27 J. HOEFT, Z.Naturforsch. 20a, 1327 (1965)
- 28 A.N. MURTY u. R.F. CURL Jr., J.Mol.Spectr. 30, 102 (1969)
- 29 J. HOEFT, Z.Naturforsch. 20a, 826 (1965)
- 30 Z.Naturforsch. 20a, 313 (1965)
- 31 Z.Naturforsch. 19a, 1134 (1964)
- 32 Z.Naturforsch. 21a, 1240 (1966)
- 33 J. HOEFT, F.J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z.Naturforsch. 24a, 1843 (1969)
- 34 J. HOEFT, Z.Naturforsch. 21a, 437 (1966)

- 35 J. HOEFT u. K. MANNS, Z.Naturforsch. 21a, 1884
(1966)
- 36 J. HOEFT u. E. TIEMANN, Z.Naturforsch. 23a, 1034
(1968)
- 37 E. TIEMANN, J. HOEFT u. B. SCHENK, Z.Naturforsch.
24a, 787 (1969)
- 38 L.A. YOUNG u. W.J. EACHUS, J.Chem.Phys. 44, 4195
(1966)
- 39 O.R. GILLIAM, C.M. JOHNSON u. W. GORDY,
Phys.Rev. 78, 140 (1950)
- 40 R.C. MOCKLER u. G.R. BIRD, Phys.Rev. 98, 1837
(1955)
- 41 J. HOEFT, Z.Naturforsch. 20a, 1122 (1965)
- 42 J. HOEFT u. H.-P. NOLTING, Z.Naturforsch. 22a, 1121
(1967)
- 43 L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond,
Cornell Univ.Press, Ithaca, New York (1960)
- 44 W.G. RICHARDS, Trans.Farad.Soc. 63, 257 (1967)

Die vorliegende Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin unter Herrn Prof. Dr. R. Honerjäger ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Honerjäger danke ich für seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Dr. J. Hoeft bin ich zu großem Dank für die zahlreichen Diskussionen und wertvollen Hinweise verpflichtet.

An den Messungen waren die Herren Dr. J. Hoeft, Dr. F.J. Lovas und Prof. Dr. T. Törring, zum Teil auch Dr. R. Tischer, beteiligt, wofür ich ihnen sehr dankbar bin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsvorhaben.

Berlin, im November 1969

Lebenslauf

Ich wurde am 9. Februar 1942 als Sohn des kaufmännischen Angestellten Hans Ulrich Tiemann und seiner Ehefrau Lieselotte, geb. Daehn, in Cottbus geboren.

Die Schule besuchte ich von Herbst 1948 an in Cottbus und später, seit Oktober 1949, in Osnabrück. Die Reifeprüfung legte ich 1962 am Ernst-Moritz-Arndt-Gymnasium in Osnabrück ab. In der Zeit vom 1. April 1962 bis 31. März 1964 gehörte ich der Bundeswehr an.

Mit dem Sommersemester 1964 begann ich mein Studium im Fach Physik an der Technischen Hochschule Hannover. Im Wintersemester 1965/66 war ich wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Mathematik C von Prof. Dr. H. Tietz. Im Oktober 1966 bestand ich das Vordiplom für Physik.

Mit dem Wintersemester 1966/67 setzte ich mein Studium an der Freien Universität Berlin fort. Meine Diplomarbeit fertigte ich am II. Physikalischen Institut unter Anleitung von Prof. Dr. R. Honerjäger an. Die Diplomprüfung bestand ich am 12. Juni 1968. Seit dem 1. Oktober 1967 bin ich wissenschaftlicher Hilfsassistent am II. Physikalischen Institut und ab 1. Januar 1969 wissenschaftlicher Assistent (m.d.W.b.).

Meine Hochschullehrer waren: Berendt, Bertram, Eichler, Fischer, Hinderer, Hinzpeter, Honerjäger, Juilfs, Larenz, Lindenberger, Niehrs, Overschelp, Päsler, Penzlin, Ruska, Steudel, Tietz, Vogel und Wilde.

November 1969

